

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-122850

(P2001-122850A)

(43)公開日 平成13年5月8日(2001.5.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 C 381/12		C 0 7 C 381/12	
309/72		309/72	
C 0 8 F 12/24		C 0 8 F 12/24	
C 0 8 K 5/42		C 0 8 K 5/42	
C 0 8 L 25/16		C 0 8 L 25/16	

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 59 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-245564(P2000-245564)

(22)出願日 平成12年8月14日(2000.8.14)

(31)優先権主張番号 特願平11-230122

(32)優先日 平成11年8月16日(1999.8.16)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平11-230126

(32)優先日 平成11年8月16日(1999.8.16)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 大澤 洋一

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 淳

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外2名)

最終頁に続く

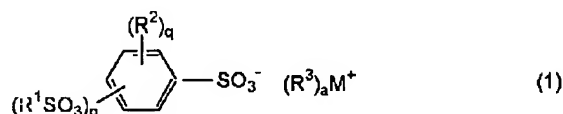
(54)【発明の名称】 新規オニウム塩及びレジスト材料用光酸発生剤並びにレジスト材料及びパターン形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 下記一般式(1)で示されるオニウム

【課題】 高解像性を有する化学増巾型レジスト材料の提供。

塩。

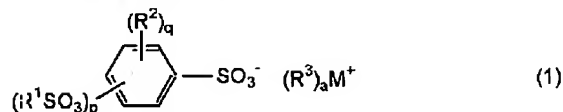


(式中R<sup>1</sup>は炭素数1～10の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基又は炭素数6～14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。R<sup>2</sup>は同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1～6の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基を示す。pは1～5の整数、qは0～4の整数であ

り、p+q=5である。R<sup>3</sup>は同一でも異なってもよく、炭素数1～10の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基又は炭素数6～14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。Mは硫黄原子又はヨウ素原子を示し、Mが硫黄原子の場合、aは3であり、Mがヨウ素原子の場合、aは2である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるオニウム



(式中R<sup>1</sup>は炭素数1~10の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基又は炭素数6~14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。R<sup>2</sup>は同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1~6の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基を示す。pは1~5の整数、qは0~4の整数であり、p+q=5である。R<sup>3</sup>は同一でも異なってもよく、炭素数1~10の直鎖、分岐もしくは環状の置換も

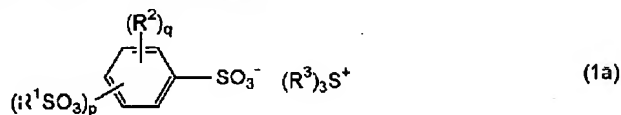
塩。

【化1】

しくは非置換のアルキル基又は炭素数6~14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。Mは硫黄原子又はヨウ素原子を示し、Mが硫黄原子の場合、aは3であり、Mがヨウ素原子の場合、aは2である。)

【請求項2】 下記一般式(1a)で示されるスルホニウム塩。

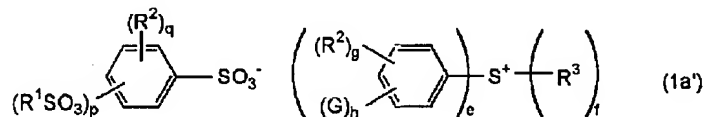
【化2】

(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、p、q、R<sup>3</sup>は上記と同じ。)

ニウム塩。

【請求項3】 下記一般式(1a')で示されるスルホ

【化3】



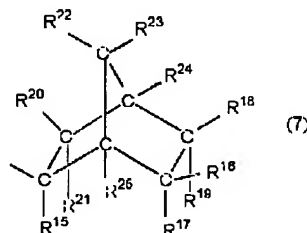
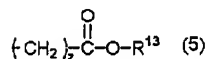
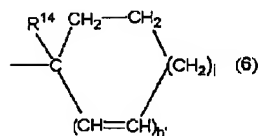
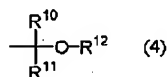
(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、p、qは上記と同じ。Gは酸素原子に結合した酸不安定基又はR<sup>2</sup>O-もしくは(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>N-を示し、gは0~4の整数、hは1~5の整数で、g+h=5である。eは1~3の整数、fは0~2の整数で、e+f=3である。)

15の非環状の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基及び炭素数7~20のアリール基置換アルキル基から選ばれる基である請求項3記載のスルホニウム塩。

【化4】

【請求項4】 酸不安定基が、下記一般式(4)~

(7)で示される基、炭素数4~20、好ましくは4~



(式中、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は水素原子又は炭素数1~18の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R<sup>12</sup>は炭素数1~18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>、R<sup>10</sup>とR<sup>12</sup>、R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のア

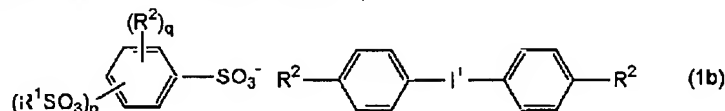
ルキレン基を示す。R<sup>13</sup>は炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示し、zは0~6の整数である。R<sup>14</sup>は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていても

よいアリール基を示し、 $h'$  は0又は1、 $i$  は0、1、2、3のいずれかであり、 $2h' + i = 2$ 又は3を満足する数である。 $R^{15}$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、 $R^{16} \sim R^{25}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示す。 $R^{16} \sim R^{25}$ は互いに環を

形成していてもよく、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、また、 $R^{16} \sim R^{25}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。）

【請求項5】 下記一般式(1b)で示されるヨードニウム塩。

【化5】



(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $p$ 、 $q$ は上記と同じ。)

【請求項6】 上記一般式(1)で示される化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤。

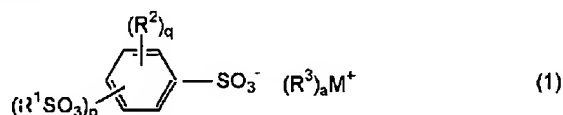
【請求項7】 上記一般式(1a)で示される化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤。

【請求項8】 上記一般式(1a')で示される化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤。

【請求項9】 上記一般式(1b)で示される化学増幅型レジスト材料用の光酸発生剤。

【請求項10】 光酸発生剤として下記一般式(1)で示されるオニウム塩を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化6】

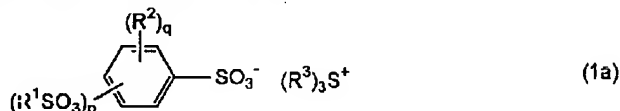


(式中 $R^1$ は炭素数1～10の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基又は炭素数6～14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。 $R^2$ は同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1～6の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基を示す。 $p$ は1～5の整数、 $q$ は0～4の整数であり、 $p + q = 5$ である。 $R^3$ は同一でも異なってもよく、炭素数1～10の直鎖、分岐もしくは環状の置換も

しくは非置換のアルキル基又は炭素数6～14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。 $M$ は硫黄原子又はヨウ素原子を示し、 $M$ が硫黄原子の場合、 $a$ は3であり、 $M$ がヨウ素原子の場合、 $a$ は2である。)

【請求項11】 光酸発生剤として下記一般式(1a)で示されるスルホニウム塩を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化7】

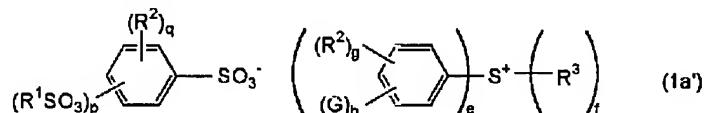


(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^3$ は上記と同じ。)

【請求項12】 光酸発生剤として下記一般式(1a')で示されるスルホニウム塩を含むことを特徴とする

るレジスト材料。

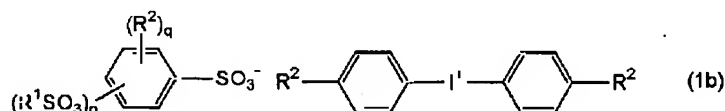
【化8】



(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $p$ 、 $q$ は上記と同じ。 $G$ は酸素原子に結合した酸不安定基又は $R^2O-$ もしくは $(R^2)_2N-$ を示し、 $g$ は0～4の整数、 $h$ は1～5の整数で、 $g + h = 5$ である。 $e$ は1～3の整数、 $f$ は0～2の整数で、 $e + f = 3$ である。)

【請求項13】 光酸発生剤として下記一般式(1b)で示されるヨードニウム塩を含むことを特徴とするレジスト材料。

【化9】



(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $p$ 、 $q$ は上記と同じ。)

【請求項14】 (A) 酸の作用でアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂、(B) 放射線照射により酸を発生する上記一般式(1)、(1a)、(1a')及び(1b)で示されるオニウム塩のうち、1種又は2種以上を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト材料。

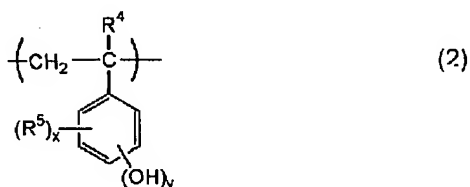
【請求項15】 (A) 酸の作用でアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂、(B) 放射線照射により酸を発生する上記一般式(1)、(1a)、(1a')及び(1b)で示されるオニウム塩のうち、1種又は2種以上、(C) 放射線照射により酸を発生する上記一般式(1)、(1a)、(1a')及び(1b)で示されるオニウム塩以外の化合物を含むことを特徴とする化学増幅型レジスト材料。

【請求項16】 (A) 成分の樹脂が、酸の作用でC—O—C結合が切断することによりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する置換基を有する樹脂である請求項14又は15記載のレジスト材料。

【請求項17】 (A) 成分の樹脂が、フェノール性水酸基の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によってフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合で置換されている重量平均分子量3,000~100,000の高分子化合物である請求項14又は15記載のレジスト材料。

【請求項18】 (A) 成分の樹脂が、下記一般式(2)で示される繰返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によってフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合で置換されている重量平均分子量3,000~100,000の高分子化合物である請求項14又は15記載のレジスト材料。

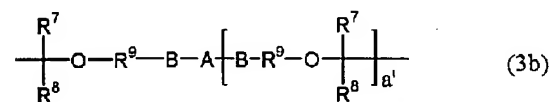
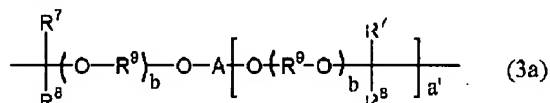
【化10】



(式中、 $R^4$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^5$ は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $x$ は0又は正の整数、 $y$ は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。)

【請求項19】 (A) 成分の樹脂が、フェノール性水酸基の水素原子の一部が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基の水素原子が式(2)で示される高分子化合物のフェノール性水酸基全体の平均0モル%を超え50モル%以下の割合で下記一般式(3a)又は(3b)で示されるC—O—C基を有する架橋基により分子内及び/又は分子間で架橋されている高分子化合物である請求項18記載のレジスト材料。

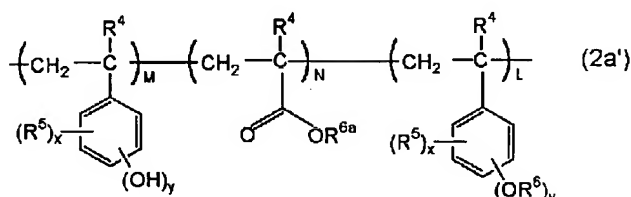
【化11】



(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、 $R^7$ と $R^8$ は環を形成してもよく、環を形成する場合には $R^7$ 、 $R^8$ はそれぞれ炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $R^9$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示し、 $a'$ は1~7の整数、 $b$ は0又は1~10の整数である。Aは、 $a' + 1$ 価の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、また、その炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。Bは—CO—O—、—NHCO—O—又は—NHCONH—を示す。)

【請求項20】 (A) 成分の樹脂が、下記一般式(2a')の繰返し単位を有する高分子化合物であって、該高分子化合物中におけるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルに基づく単位が平均0モル%を超え50モル%以下の割合で含有されており、(A)成分の樹脂全体に対し酸不安定基が平均0モル%を超え80モル%以下の割合で置換されている重量平均分子量3,000~100,000の高分子化合物である請求項16記載のレジスト材料。

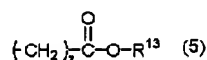
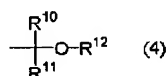
【化12】



(式中、 $R^4$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^5$ は炭素

数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示

し、 $R^6$ は酸不安定基を示す。 $R^{6a}$ は水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも一部が酸不安定基である。 $x$ は0又は正の整数、 $y$ は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数であり、 $y$ が2以上の場合、 $R^6$ は互いに同一であっても異なってもよい。 $M$ 、 $N$ は正の整数で、 $L$ は0又は正の整数であり、 $0 < N / (M+N) \leq 0.5$ 、及び $0 < (N+L) / (M+N+L) \leq 0.8$ を満足する数である。)



(式中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は水素原子又は炭素数1～18の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 $R^{12}$ は炭素数1～18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、 $R^{10}$ と $R^{12}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $R^{13}$ は炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示し、 $z$ は0～6の整数である。 $R^{14}$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、 $h'$ は0又は1、 $i$ は0、1、2、3のいずれかであり、 $2h' + i = 2$ 又は3を満足する数である。 $R^{15}$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、 $R^{16} \sim R^{25}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示す。 $R^{16} \sim R^{25}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、また、 $R^{16} \sim R^{25}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。)

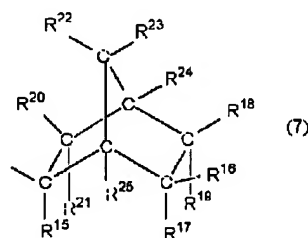
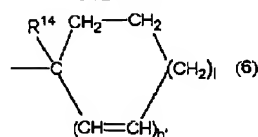
【請求項22】 更に、(G)塩基性化合物を配合することを特徴とする請求項10乃至21のいずれか1項記載の記載のレジスト材料。

【請求項23】 更に、(E)有機酸誘導体を配合することを特徴とする請求項10乃至22のいずれか1項記載の記載のレジスト材料。

【請求項21】 酸不安定基が下記一般式(4)～

(7)で示される基、炭素数4～20の非環状の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基、又は炭素数7～20のアリール基置換アルキル基である請求項17乃至20のいずれか1項記載のレジスト材料。

【化13】



【請求項24】 溶剤の成分としてプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート及び／又は乳酸アルキルエステルを含む請求項10乃至23のいずれか1項記載のレジスト材料。

【請求項25】 (i)請求項10乃至24のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(ii)次いで加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線又は電子線で露光する工程と、(iii)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、γ線、シンクロトロン放射線などの放射線に感応する集積回路を作成するための化学増幅型レジスト材料等に用いられるオニウム塩及びレジスト材料用光酸発生剤並びにこのオニウム塩を含有するレジスト材料及びパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。

【0003】近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザー、更に波長の短いArFエキシマレーザーを利用する技術が注目されており、露光の短波長化とレジスト材料の高解像度化で、より微細な加工技術

が要望されている。

【0004】このような観点から、近年開発された酸を触媒とした化学増幅型レジスト材料は、感度、解像度、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィに特に有望なレジスト材料である。この化学増幅レジストには、露光部が除去され未露光部が残るポジ型と、露光部が残り未露光部が除去されるネガ型がある。

【0005】アルカリ現像液を用いる化学増幅ポジ型レジスト材料では、アルカリ可溶性のフェノールあるいはカルボン酸の一部あるいは全部を酸に不安定な保護基（酸不安定基）で保護した樹脂及び／又は化合物を露光により生じた酸で触媒的に分解し、露光部にフェノールあるいはカルボン酸を生じさせて、露光部をアルカリ現像液で除去する。また、同ネガ型レジスト材料では、アルカリ可溶性のフェノールあるいはカルボン酸を有する樹脂及び／又は化合物と酸で上記樹脂あるいは化合物を結合（架橋）することのできる化合物（架橋剤）とを露光により生じた酸で架橋させて、露光部をアルカリ現像液に不溶化し、未露光部をアルカリ現像液で除去するものである。

【0006】上記化学増幅ポジ型レジスト材料は、バインダーである酸不安定基を有する樹脂と放射線照射により酸を発生する化合物（以下、光酸発生剤と略する）を溶剤に溶解したレジスト溶液を調製し、基板上に種々の処方で塗布し、必要により加熱、溶媒を除去してレジスト膜を形成する。次いで放射線照射、例えば遠紫外線を光源としてこのレジスト膜に所定のマスクパターンを通じて露光を行う。更に必要に応じて、酸による触媒反応

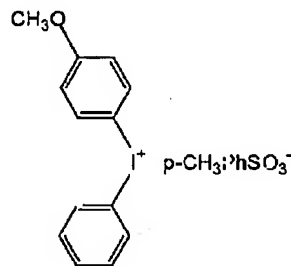
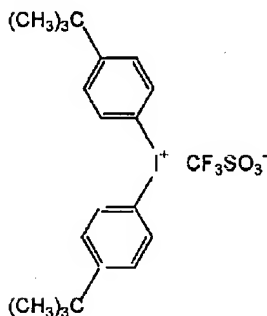
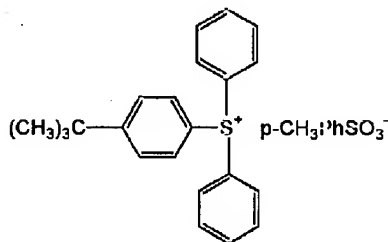
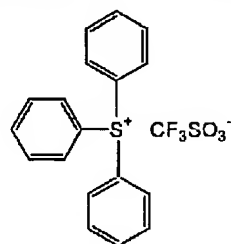
を進めるために露光後の焼成（PEB : post exposure bake）を行い、アルカリ水溶液による現像を行い、露光部のレジスト膜を除去することでポジ型のパターンプロファイルを得る。種々の処方では基板をエッチングした後、残存するレジスト膜を剥離液による溶解やアッシングにより除去して、基板上にパターンプロファイルを作成する。

【0007】KrFエキシマレーザー用の化学増幅ポジ型レジスト材料には、フェノール系の樹脂、例えばポリヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基の水素原子の一部あるいは全部を酸に不安定な保護基で保護した樹脂が用いられており、光酸発生剤にはヨードニウム塩やスルホニウム塩等のオニウム塩、ビススルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド等が用いられてきた。更に必要に応じて分子量3000以下のカルボン酸及び／又はフェノール誘導体等のカルボン酸及び／又はフェノール性水酸基の水素原子の一部あるいは全部を酸不安定基で保護した溶解阻止／促進化合物、溶解特性向上のためのカルボン酸化合物、コントラスト向上のための塩基性化合物、塗布性向上のための界面活性剤等が添加される。

【0008】ここで、下記に示すような光酸発生剤のオニウム塩は感度、解像度に優れ、N-スルホニルオキシイミド系の光酸発生剤に見られるような保存安定性の低さもなく、化学増幅型レジスト材料、特にKrFエキシマレーザーを用いた化学増幅ポジ型レジスト材料の光酸発生剤として好適に用いられる。

【0009】

【化14】



【0010】しかしながら、要求されるパターンサイズの微細化に伴い、これらの光酸発生剤を用いた場合でも

解像性が低い、環境に対する安定性が低い、アルカリ現像液で現像をする際あるいはレジストを溶剤で剥離する

際に未溶解性あるいは低溶解性の異物が発現する等の問題が生じてきた。

【0011】この場合、解像性に関しては、用いる樹脂の酸不安定基をより酸に対して切れ易くすることや塩基性添加物、プロセス条件で改善しつつある。

【0012】また、レジスト材料において、2種以上の光酸発生剤の使用（併用）は公知の技術であるが（特開平8-123032号公報）、放射線の照射により、3つ以上のフッ素原子を有するスルホン酸を発生する化合物と、放射線の照射によりフッ素原子を全く持たないスルホン酸を発生する化合物との組合せからなる感放射線性酸発生剤を含有することにより、ナノエッジラフネスあるいは膜面荒れを生じることが無く、解像度が優れるとの報告がある（特開平11-72921号公報）。しかし、本発明者の検討では、解像性及び現像時のパターン上の異物に対する効果において満足できない。

【0013】更に、微細化に伴う解像性の向上を目的として、多価エノールエーテル化合物とポリヒドロキシシチレンに代表されるアルカリ可溶性樹脂を基板上で熱架橋させ、放射線照射、PEB（Post exposure bake）等の工程を経てパターンを得るポジ型感光性組成物（特開平6-148889号公報）、感光性酸発生体と重合体であって、ヒドロキシシチレンとアクリレート、メタクリレート又はアクリルレートとメタクリレートの混合物とを含む感光性レジスト組成物（特開平6-266112号公報）が報告されているが、解像性、パターンプロファイル形状が満足ではなく、また、PED（Post Exposure Delay）スリミングが大きい問題がある。

【0014】一方、環境安定性は大きく分けて2種類ある。一つはレジスト膜上の空気中の塩基や、レジスト膜下の基板上の塩基で露光により発生した酸が失活する問題であり、これは酸強度の高い酸を発生する光酸発生剤を用いた時によく見られる現象である。この問題に関しては、用いる樹脂の酸不安定基を酸に対して切れ易くすることや、発生酸の酸強度を低く（弱く）することで解決する方向にある。また、もう一つの環境安定性の問題は、露光と露光後の焼成（PEB: post exposure bake）が長引く場合（PED: post exposure delay）にレジスト膜中を発生酸が拡散し、酸不安定基が切れにくい場合には酸の失活、酸不安定基が切れ易い場合には酸分解反応が進行し、パターンプロファイルが変動する場合が多い。例えばアセタールを中心とした酸不安定基を有する化学増幅ポジ型レジスト材料の場合には、未露光部の線幅が細くなる場合が多い。

【0015】上記のように、より高解像性を求めるためには、樹脂により切れ易い酸不安定基を導入することが必要であり、光酸発生剤としては拡散性の低い酸を発生することが望まれる。この低拡散性の酸としては、10

ーカンファースルホン酸のようなアルキルスルホン酸が種々検討されている。しかし、このアルキルスルホン酸は、従来用いられていたフッ化アルキルスルホン酸やアリールスルホン酸の酸強度に対して弱く、酸強度の弱さを酸の量でカバーしなくてはならないため、より多量の酸を発生しなくてはならず、露光時間の増大につながり、生産性に劣る場合が多い。

【0016】この問題に対して、アリールスルホン酸にアルキル基や、カルボニル基、カルボン酸エステル基を導入した光酸発生剤を用いたレジスト材料が公開されている（特開平6-199770号、同9-244234号、同9-258435号公報）。

【0017】しかしながら、本発明者らの検討では、ベンゼン環にカルボニル基、カルボン酸エステルを直接導入すると、発生酸の拡散性は抑えられるものの、光酸発生剤の248nm付近の光吸収が増大することや、単なるアルキル基の導入では現像時に異物が生じ、好ましくない。

【0018】また、アルカリ現像時及び／又はレジストの溶剤による剥離の際の異物に関しては、光酸発生剤の光分解物、未分解物（光酸発生剤そのまま）、低溶解性の樹脂等、種々の要因があり、現在のところ要因が特定されていないが、現像液（水溶液）あるいは剥離溶剤に対する溶解性（親和性）や樹脂に対する溶解性（親和性）が関係しているようである。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】レジスト材料の光酸発生剤としては、レジスト溶剤及び樹脂に対する溶解性（相溶性）が十分高いこと、保存安定性が良好であること、毒性がないこと、塗布性が良好であること、現像後のパターン形成時、更にレジスト剥離時に異物を生じないこと、パターンプロファイル形状、PED安定性が良好であることが求められるが、従来の光酸発生剤、特に単なるアルキルスルホン酸やアリールスルホン酸を発生する光酸発生剤はこれらをすべて満たしていない。

【0020】集積回路のパターンの微細化に伴い、解像性はもちろんのこと、PEDによる線幅変動、現像後、剥離後の異物の問題はより厳しくなってきた。

【0021】本発明の目的は、上記の種々問題を解決し、特に解像性やパターンプロファイル形状、現像後、剥離後の異物が少ない化学増幅型レジスト材料等のレジスト材料に好適な新規オニウム塩及びレジスト材料用光酸発生剤、並びに、レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供するものである。

【0022】

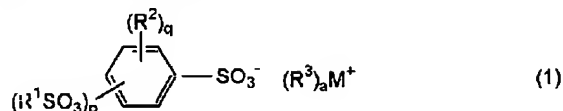
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記式（1）で示されるオニウム塩、特に（1a）、（1a'）で示されるスルホニウム塩、あるいは（1b）で示されるヨードニウム塩を化学増幅型レジ

ト材料の光酸発生剤として用いることにより、保存安定性、塗布性に優れ、PEDが長時間にわたる場合にも線幅変動、形状劣化が少なく、塗布後、現像後、剥離後の異物が少なく、現像後のパターンプロファイル形状に優れ、微細加工に適した高解像性を有し、特に遠紫外ソ

グラフィーにおいて大いに威力を発揮することを見出した。

【0023】

【化15】

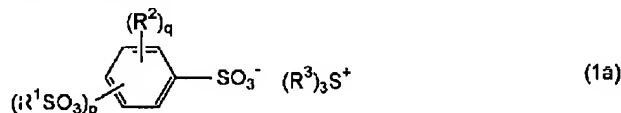


(式中R<sup>1</sup>は炭素数1～10の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基又は炭素数6～14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。R<sup>2</sup>は同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1～6の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基を示す。pは1～5の整数、qは0～4の整数であり、p+q=5である。R<sup>3</sup>は同一でも異なってもよ

く、炭素数1～10の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基又は炭素数6～14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。Mは硫黄原子又はヨウ素原子を示し、Mが硫黄原子の場合、aは3であり、Mがヨウ素原子の場合、aは2である。)

【0024】

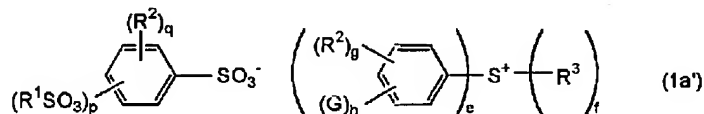
【化16】



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、p、q、R<sup>3</sup>は上記と同じ。)

【化17】

【0025】

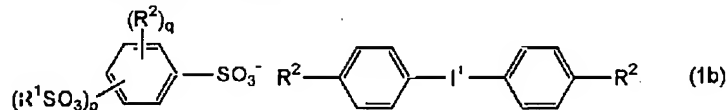


(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、p、qは上記と同じ。Gは酸素原子に結合した酸不安定基又はR<sup>2</sup>O—もしくは(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>N—を示し、gは0～4の整数、hは1～5の整数で、g+h=5である。eは1～3の整数、fは0～2の整数

で、e+f=3である。)

【0026】

【化18】



(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、p、qは上記と同じ。)

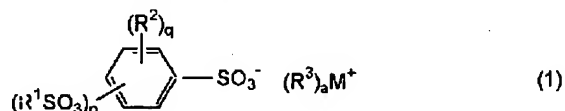
である。

【0027】即ち、本発明の上記式(1)のオニウム塩を化学増幅型レジスト材料の光酸発生剤として用いると、スルホン酸エステル部位の効果で高解像度、広範囲の焦点深度を有するレジスト像を得ることができ、適度な拡散性を有するためPEDによるパターンプロファイルの劣化も少なく、更にスルホン酸エステルの極性のためアルカリ現像時/レジスト剥離時に異物を少なくすることができることを見出し、本発明をなすに至ったもの

【0028】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明は、まず第一に、下記一般式(1)で示され、置換あるいは非置換のアルキルあるいはアリールスルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオンを持つ新規なオニウム塩を提供するものである。

【0029】

【化19】



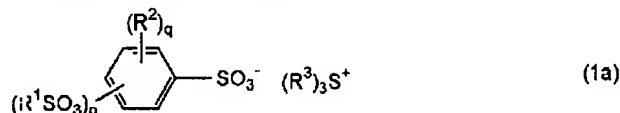
(式中R<sup>1</sup>は炭素数1～10の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基又は炭素数6～14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。R<sup>2</sup>は同一

でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1～6の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基を示す。pは1～5の整数、qは0～4の整数であ



り、 $p+q=5$ である。 $R^3$ は同一でも異なってもよく、炭素数1~10の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基又は炭素数6~14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。 $M$ は硫黄原子又はヨウ素原子を示し、 $M$ が硫黄原子の場合、 $a$ は3であり、 $M$ がヨウ素原子の場合、 $a$ は2である。)

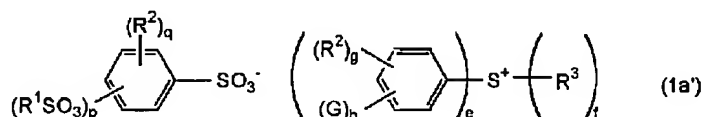
【0030】また、より詳しくは下記一般式(1a)又



(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^3$ は上記と同じ。)

【化21】

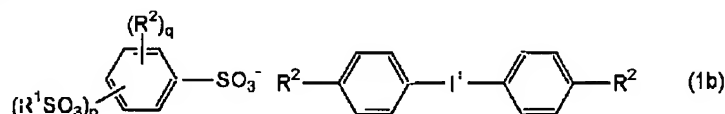
【0032】



(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $p$ 、 $q$ は上記と同じ。 $G$ は酸素原子に結合した酸不安定基又は $R^2O$ —もしくは $(R^2)_2N$ —を示し、 $g$ は0~4の整数、 $h$ は1~5の整数で、 $g+h=5$ である。 $e$ は1~3の整数、 $f$ は0~2の整数で、 $e+f=3$ である。)

【0033】更には、下記一般式(1b)で示され、置換あるいは非置換のアルキルあるいはアリールスルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオンを持つ新規なヨードニウム塩を提供するものである。

【化22】

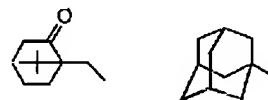


(式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $p$ 、 $q$ は上記と同じ。)

【0034】上記式(1)及び(1a)、(1a')、(1b)において、 $R^1$ は同一でも異なってもよく、炭素数1~10の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基又は炭素数6~14の置換もしくは非置換のアリール基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $sec$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $iso$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $sec$ -ペンチル基、シクロペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、シクロヘキシル基、下記式で示される基等の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基、あるいはフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4- $tert$ -ブチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリイソプロピルフェニル基、4-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等を示すが、これらに限定されるものではない。

【0035】

【化23】



【0036】また、上記式(1)及び(1a)、(1a')、(1b)において、 $R^2$ は同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1~6の直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基を示し、具体的には水素原子、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $sec$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $iso$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $sec$ -ペンチル基、シクロペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、シクロヘキシル基等の直鎖、分岐、環状のアルキル基、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-ヒドロキシシクロペンチル基、2-ヒドロキシシクロヘキシル基等のオキソ置換、ヒドロキシ置換等の置換アルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、上記式(1)及び(1a)、(1a')において、 $R^3$ は炭素数1~10の直鎖、分岐もしくは環状の置換もしくは非置換のアルキル基又は炭素数6~14の置換もしくは非置換のアリール基を示す。具体的に、 $R^3$ は同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $sec$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $iso$ -ブチル基、

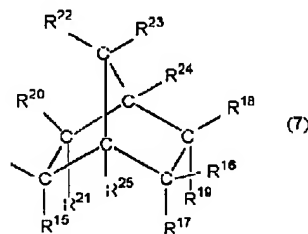
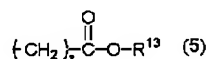
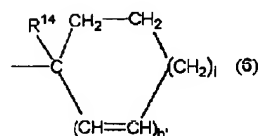
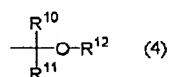
ル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等の直鎖、分岐、環状のアルキル基、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-ヒドロキシシクロペンチル基、2-ヒドロキシシクロヘキシル基等のオキソ置換、ヒドロキシ置換等の置換アルキル基、あるいはフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-tert-ブトキシフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-シクロヘキシロキシフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリイソプロピルフェニル基、3,4-ビス(tert-ブトキシ)フェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等の非置換アリール基、アルキル置換、アルコキシ置換、アミノ置換、アルキルアミノ置換等の置換アリール基を示すが、これらに限定されるもの

ではない。pは1~5の整数、qは0~4の整数であり、 $p+q=5$ である。上記式(1)においてMは硫黄原子あるいはヨウ素原子を示し、Mが硫黄原子の時はaは3であり、Mがヨウ素原子の時はaは2である。

【0037】また、上記式(1a')において、Gは酸素原子に結合した酸不安定基、 $R^2O-$ で示されるアルコキシ基あるいは $(R^2)_2N-$ を示す。 $R^2$ は上述のものと同一である。酸素原子に結合した酸不安定基は、限定されるものではないが、フェノール性水酸基の水素原子を下記一般式(4)~(7)で示される基、炭素数4~20、好ましくは4~15の非環状の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基、炭素数7~20のアリール基置換アルキル基等に置換したものが好ましい。

【0038】

【化24】

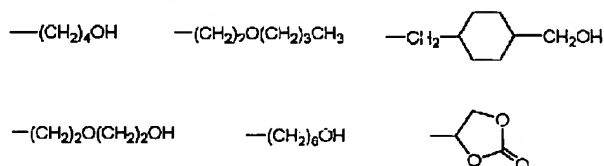


【0039】式中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。 $R^{12}$ は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価

の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0040】

【化25】



【0041】 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、 $R^{10}$ と $R^{12}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0042】 $R^{13}$ は炭素数4~20、好ましくは4~1

5の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル

基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサ-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサラン-5-イル基等が挙げられる。zは0~6の整数である。

【0043】 $R^{14}$ は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていてよいアリール基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等を例示でき、置換されていてよいアリール基として具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基等を例示できる。h'は0又は1、iは0、1、2、3のいずれかであり、 $2h' + i = 2$ 又は3を満足する数である。

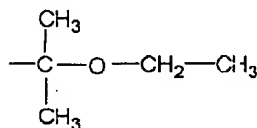
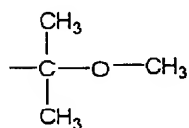
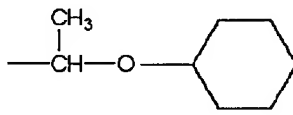
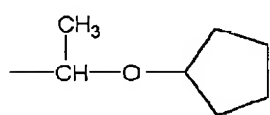
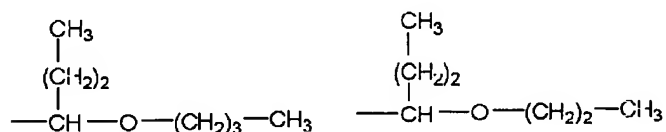
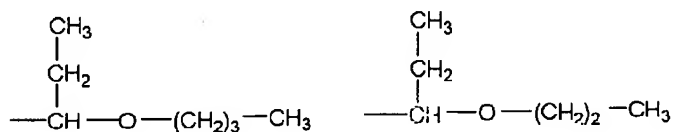
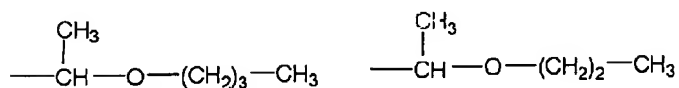
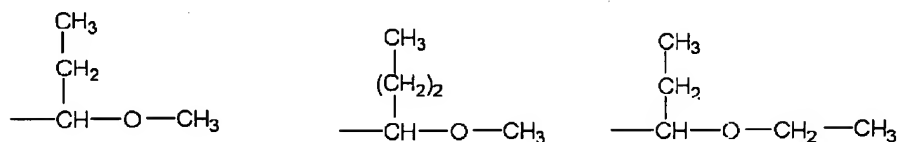
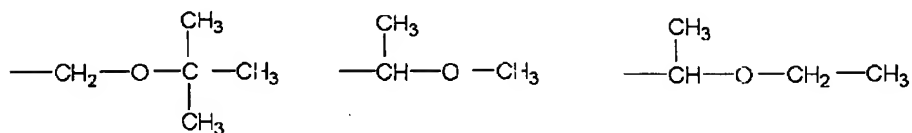
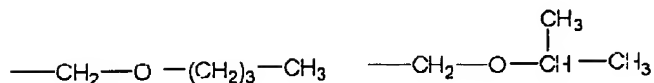
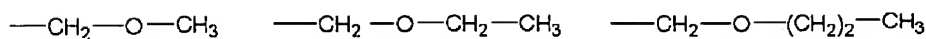
【0044】 $R^{15}$ は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていてよいアリール基を示し、具体的には $R^{14}$ と同様のもの

が例示できる。 $R^{16} \sim R^{25}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたものを例示できる。 $R^{16} \sim R^{25}$ は互いに環を形成していてもよく(例えば、 $R^{16}$ と $R^{17}$ 、 $R^{16}$ と $R^{18}$ 、 $R^{17}$ と $R^{19}$ 、 $R^{18}$ と $R^{19}$ 、 $R^{20}$ と $R^{21}$ 、 $R^{22}$ と $R^{23}$ 等)、その場合には炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、上記1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。また、 $R^{16} \sim R^{25}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい(例えば、 $R^{16}$ と $R^{18}$ 、 $R^{18}$ と $R^{24}$ 、 $R^{22}$ と $R^{24}$ 等)。

【0045】上記式(4)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0046】

【化26】



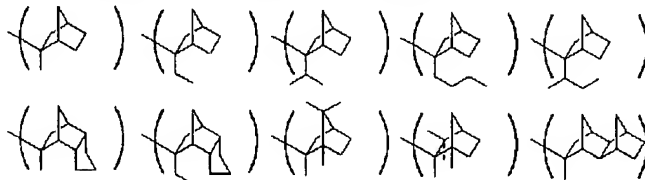
【0047】上記式(4)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。

【0048】上記式(5)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、

1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示でき

る。

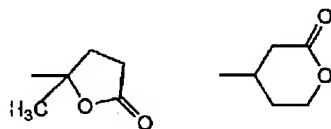
【0049】上記式(6)の酸不安定基としては、具体的には1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-n-ブチルシクロペンチル、1-sec-ブチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、3-メチル



【0051】炭素数4~20、好ましくは4~15の非環状の三級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、3-エチル-3-ペンチル基、ジメチルベンジル基等が挙げられる。各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。炭素数4~20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【0052】

【化28】



【0053】炭素数7~20のアリール基置換アルキル基としては、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、ジフェニルメチル基、1,1-ジフェニルエチル基等が挙げられる。

【0054】本発明のオニウム塩は、スルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオンとヨードニウムカチオンあるいはスルホニウムカチオンからなるものであり、下記のカチオンとアニオンの組み合わせがある。具体的にはアニオンとして、4-(4'-メチルフェニル)スルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオン、4-(4'-メトキシフェニル)スルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオン、4-(2',4',6'-トリメチルフェニル)スルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオン、4-(2'-ナフチル)スルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオン、4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、4-メタンスルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオン、4-(n-ブタンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、2,5-ビス(4'-メチルフェニル)スルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオン、2,5-ビス

-1-シクロペンテン-3-イル、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル、3-エチル-1-シクロヘキセン-3-イル等が例示できる。上記式(7)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

【0050】

【化27】

(フェニル)スルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、更に置換位置は特定されないが(4'-メチルフェニル)スルホニルオキシ)メチルベンゼンスルホン酸アニオン等が挙げられ、この内、4-(4'-メチルフェニル)スルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、4-(フェニル)スルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、2,5-ビス(4'-メチルフェニル)スルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、2,5-ビス(フェニル)スルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオンが好適である。ヨードニウムカチオンとしてジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、4-メトキシフェニル-フェニルヨードニウム、4-エトキシフェニル-フェニルヨードニウム、4-tert-ブトキシフェニル-フェニルヨードニウム等が挙げられる。この内、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムが好適に用いられる。スルホニウムカチオンとしては、トリフェニルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム、(4-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チ

オフエノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、トリス(4-エトキシフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル-2-ナフチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウム、ジメチルフェニルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシル-メチルフェニルスルホニウム、2-オキソプロピル-メチルフェニルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム等が挙げられ、この内、トリフェニルスルホニウム、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、ジメチルフェニルスルホニウム、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム等が好適に用いられる。

【0055】この中で特に好ましく用いられるのは、トリフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ジメチルフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネ

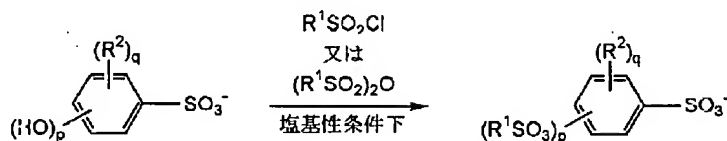
ート、トリフェニルスルホニウム4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ジメチルフェニルスルホニウム4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2, 5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム2, 5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム2, 5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム2, 5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート等が挙げられる。

【0056】以下、本発明のオニウム塩の合成方法につき記載するが、これらに限定されるものではない。

【0057】本発明のオニウム塩のスルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオンは、フェノールスルホン酸とスルホニルハライドあるいはスルホン酸無水物で縮合させる処方と、スルホン酸フェノールエステルをスルホン酸化する処方がある。フェノールスルホン酸あるいはヒドロキノンスルホン酸、クレゾールスルホン酸等のフェノール性水酸基を有するベンゼンスルホン酸とスルホニルハライド等を縮合する際には、塩基性条件下で行うことが必要である。

【0058】

【化29】



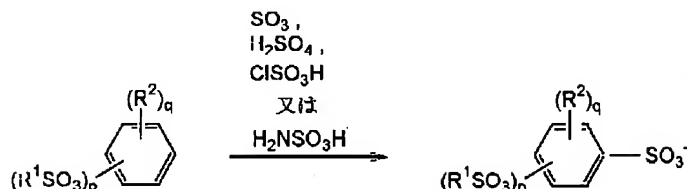
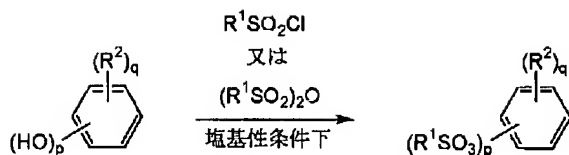
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、p、qはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0059】また、フェノール類とスルホニルクロリドを縮合する際にも塩基性条件下で反応を行うことが望ま

しい。スルホン酸化は三酸化硫黄、硫酸、クロロスルホン酸、アミド硫酸等の既存の方法で合成できる。

【0060】

【化30】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $p$ 、 $q$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0061】対応するスルホニウム塩、ヨードニウム塩の合成は特に制限されないが、アニオンにはハロゲン化イオン、アルキルスルホン酸等のアリールスルホン酸よりも弱い酸強度を持つものが好ましい。トリフルオロメタンスルホン酸のような強酸アニオンを有するスルホニウム塩は上記で合成したスルホニルオキシベンゼンスルホン酸とのアニオン交換が困難であるため、強酸アニオンを有するオニウム塩を原料に用いる場合には特開平7-333844号公報に記載されているようにイオン交換クロマトによるアニオン交換を行い、水酸化物イオンを有するオニウム塩を得た後に上記スルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオンとアニオン交換させることが望ましい。スルホニウム塩やヨードニウム塩は、The Chemistry of sulfonium group Part 1 Jhon-Wiley & Sons (1981)、Advanced Photochemistry, vol. 17 Jhon-Wiley & Sons (1992)、J. Org. Chem., 1988, 53, 5571-5573あるいは特開平7-25846号公報等を参考に合成することができる。

【0062】アニオン交換は特に制限されないが、オニウム塩1モルに対し上記合成のスルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオンを1モル以上、好ましくは1~3モル用いることが好適である。溶剤系はメタノール、エタノール等のアルコール系溶剤や、ジクロロメタン-水系等の2層系で行うことができる。ハロゲン化イオンを有するオニウム塩のアニオン交換には特開平9-323970号公報記載の炭酸鉛を用いることで、より定量的に行うこともできる。

【0063】本発明の一般式(1)及び(1a)、(1a')、(1b)で示されるオニウム塩の用途は特に限定されるものではないが、レジスト材料、特に化学増幅型レジスト材料の光酸発生剤としての用途に有用である。

【0064】即ち、本発明の一般式(1)及び(1a)、(1a')、(1b)で示されるオニウム塩は紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 $\gamma$ 線、シンクロトロン放射線などの放射線に感応する集積回路を作成するためのレジストとして好適な化学増幅型レジスト材料の光酸発生剤として好適に用いられる。この場合、ポジ型レジスト材料用として用いてもネガ型レジスト材料用として用いてもよい。

【0065】従って、本発明は、下記レジスト材料を提供する。

(i) 光酸発生剤として上記一般式(1)で示されるスルホニウム塩を含むことを特徴とするレジスト材料。

(ii) 光酸発生剤として上記一般式(1a)で示されるスルホニウム塩を含むことを特徴とするレジスト材料。

(iii) 光酸発生剤として上記一般式(1a')で示されるスルホニウム塩を含むことを特徴とするレジスト材料。

(iv) 光酸発生剤として上記一般式(1b)で示されるヨードニウム塩を含むことを特徴とするレジスト材料。

【0066】本発明のレジスト材料の態様は下記の通りである。

<1>

(A) 酸の作用でアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂

(B) 上記一般式(1)、(1a)、(1a')、又は(1b)で示されるオニウム塩

(J) 有機溶剤

を含むことを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料

<2>更に

(C) 放射線照射により酸を発生する上記一般式

(1)、(1a)、(1a')、(1b)以外の光酸発生剤

を含むことを特徴とする<1>記載の化学増幅ポジ型レジスト材料<3>更に

(F) 酸の作用でアルカリ現像液に対する溶解性が変化する

する分子量 3,000 以下の化合物を含むことを特徴とする<1>、<2>記載の化学増幅ポジ型レジスト材料<4>更に

(G) 塩基性化合物を含むことを特徴とする<1>～<3>記載の化学増幅ポジ型レジスト材料

<5>更に

(E) 有機酸誘導体を含むことを特徴とする<1>～<4>記載の化学増幅ポジ型レジスト材料

<6>

(H) アルカリ可溶性樹脂

(I) 酸的作用により架橋構造を形成する酸架橋剤

(J) 有機溶剤

(B) 上記一般式(1)、(1a)、(1a')、又は(1b)で示される放射線照射により酸を発生するオニウム塩を含むことを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト材料

<7>更に

(C) を含むことを特徴とする<6>記載の化学増幅ネガ型レジスト材料

<8>更に

(F) を含むことを特徴とする<6>、<7>記載の化学増幅ネガ型レジスト材料が挙げられるが、これに限定されるわけではない。

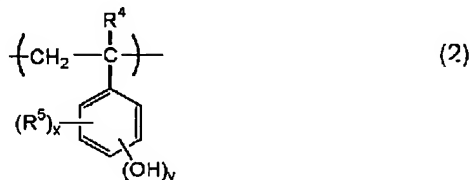
【0067】この場合、(A)成分の樹脂としては、下記のものが好適である。

(A-i) 酸的作用でC-O-C結合が切断することによりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する置換基を有する樹脂。

(A-ii) フェノール性水酸基の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によってフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合で置換されている重量平均分子量3,000～100,000の高分子化合物。

(A-iii) 下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によってフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合で置換されている重量平均分子量3,000～100,000の高分子化合物。

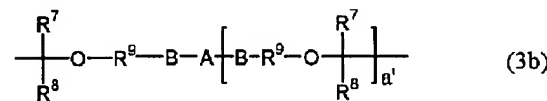
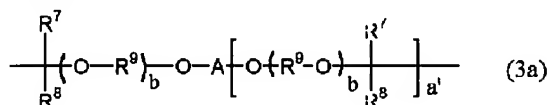
【化31】



(式中、R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>5</sup>は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y ≤ 5を満足する数である。)

(A-iv) フェノール性水酸基の水素原子の一部が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基の水素原子が式(2)で示される高分子化合物のフェノール性水酸基全体の平均0モル%を超え50モル%以下の割合で下記一般式(3a)又は(3b)で示されるC-O-C基を有する架橋基により分子内及び/又は分子間で架橋されている高分子化合物。

【化32】

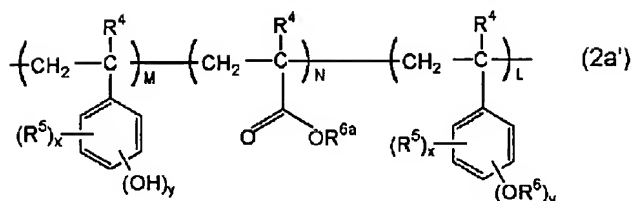


(式中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>は環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R<sup>9</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示し、a'は1～7の整数、bは0又は1～10の整数である。Aは、a' + 1価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、また、その炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。)

(A-v) 下記一般式(2a')の繰り返し単位を有する高分子化合物であって、該高分子化合物中におけるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルに基づく単位が平均0モル%を超え50モル%以下の割合で含有されており、(A)成分の樹脂全体に対し酸不安定基が平均0モル%を超え80モル%以下の割合で置換されている重量平均分子量3,000～100,000の高分子化合物。

【化33】



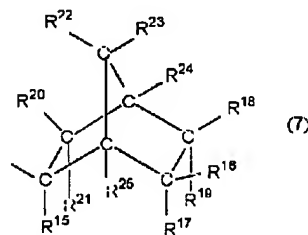
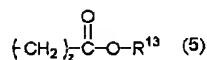
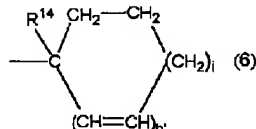
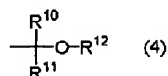


(式中、 $\text{R}^4$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^5$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 $\text{R}^6$ は酸不安定基を示す。 $\text{R}^{6a}$ は水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも一部が酸不安定基である。 $x$ は0又は正の整数、 $y$ は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数であり、 $y$ が2以上の場合、 $\text{R}^6$ は互いに同一であっても異なってもよい。 $M$ 、 $N$ は正の整数で、 $L$ は0又は正の整数であり、 $0 < N / (M+N) \leq 0.5$ 、及び  $0 < (N+L) / (M+N+L) \leq 0.8$

を満足する数である。)

【0068】なお、酸不安定基が下記一般式(4)～(7)で示される基、炭素数4～20の非環状の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基、又は炭素数7～20のアリール基置換アルキル基であることが好ましい。

【化34】



(式中、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ は水素原子又は炭素数1～18の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 $\text{R}^{12}$ は炭素数1～18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、 $\text{R}^{10}$ と $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{10}$ と $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{11}$ と $\text{R}^{12}$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $\text{R}^{13}$ は炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示し、 $z$ は0～6の整数である。 $\text{R}^{14}$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、 $h'$ は0又は1、 $i$ は0、1、2、3のいずれかであり、 $2h' + i = 2$ 又は3を満足する数である。 $\text{R}^{15}$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、 $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{25}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示す。 $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{25}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、また、 $\text{R}^{16} \sim \text{R}^{25}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何

も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。)

【0069】更に、本発明は、下記パターン形成方法を提供する。

(i) 上記レジスト材料を基板上に塗布する工程と、  
(ii) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線又は電子線で露光する工程と、(iii) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0070】以下、更に詳細にレジスト材料の各成分につき記載する。(J)成分の有機溶剤としては、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸シクロヘキシル、酢酸3-メトキシブチル、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、3-エトキシエチルプロピオネート、3-エトキシメチルプロピオネート、3-メトキシメチルプロピオネート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ジアセトンアルコール、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチ

ルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、テトラメチレンスルホン等が挙げられるが、これに限定されるものではない。特に好ましいものは、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、乳酸アルキルエステルである。

【0071】なお、上記プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートのアルキル基は炭素数1~4のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられるが、中でもメチル基、エチル基が好適である。また、このプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートには1, 2置換体と1, 3置換体があり、置換位置の組合せで3種の異性体があるが、単独あるいは混合いずれの場合でもよい。また、上記の乳酸アルキルエステルのアルキル基は炭素数1~4のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられるが、中でもメチル基、エチル基が好適である。これらの溶剤は単独でも2種以上混合してもよい。好ましい混合溶剤の例はプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートと乳酸アルキルエステルである。混合比も任意であるが、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート50~99重量部に対して乳酸アルキルエステルを1~50重量部の割合で混合することが望ましい。更に好ましくは、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートを60~95重量%、乳酸アルキルエステルを5~40重量%の割合とすることが好ましい。プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートが少ないと、塗布性劣化等の問題があり、多すぎると溶解性不十分、パーティクル、異物の発生の問題がある。乳酸アルキルエステルが少ないと溶解性不十分、パーティクル、異物の増加等の問題があり、多すぎると粘度が高くなり塗布性が悪くなる、保存安定性の劣化等の問題がある。また、このプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートと乳酸アルキルエステルとの混合溶剤に更に1種以上の溶剤を添加してもよい。

【0072】次に、(A)成分の酸の作用でアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂としては、特に制限されないが、アルカリ可溶性樹脂のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基の一部あるいは全部をC-O-C結合で表わされる酸に不安定な保護基で保護したものが好ましい。

【0073】上記のフェノール性水酸基及び/又はカルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メ

チル-p-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ2-メチルスチレン、4-ヒドロキシ3-メチルスチレン、メタクリル酸、アクリル酸のホモあるいはコポリマーや、これらのポリマーの末端にカルボン酸誘導体、ジフェニルエチレン等を導入したコポリマーが挙げられる。

【0074】更にアルカリ現像液への溶解性を極端に低下させないような割合で、上記のユニットの他に、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ヒドロキシスチレンの水素添加物、無水マレイン酸、マレイミド等のアルカリ溶解性部位をもたないユニットを導入したコポリマーでもよい。ここで、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの置換基としては、酸により分解が起こらないものであればいずれのものでもよい。具体的には、炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アリール基等の芳香族基などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

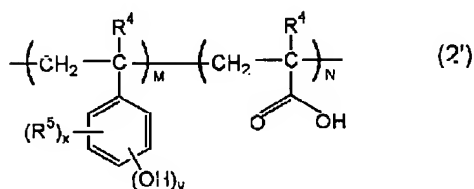
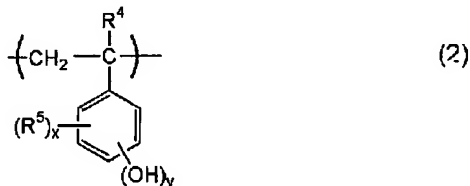
【0075】アルカリ可溶性樹脂の例を以下に示すが、これは(A)成分の酸の作用でアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂の原料及び(H)成分のアルカリ可溶性樹脂としても用いることができる。例としては、ポリp-ヒドロキシスチレン、ポリm-ヒドロキシスチレン、ポリ4-ヒドロキシ2-メチルスチレン、ポリ4-ヒドロキシ3-メチルスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルp-ヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリp-ヒドロキシスチレンコポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン- $\alpha$ -メチルp-ヒドロキシスチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン- $\alpha$ -メチルスチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-m-ヒドロキシスチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリ(アクリル酸-メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(メタクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(アクリル酸-マレイミド)コポリマー、ポリ(メタクリル酸-マレイミド)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸-マレイミド)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸-マレイミド)コポリマー等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0076】好ましくは、ポリp-ヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリp-ヒドロキシスチレンコポリマ

一、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸)コポリマーが挙げられる。特に、下記の単位(2)又は(2')を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましい。

【0077】

【化35】



(式中、R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>5</sup>は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y ≤ 5を満足する数である。M、Nは正の整数で、0 < N / (M+N) ≤ 0.5を満足する数である。)

【0078】分子量は重量平均分子量で3,000～100,000が好ましく、3,000未満ではポリマーとしての能力として劣り、耐熱性が低く、成膜性が十分でない場合が多く、100,000を超えると分子量が大きすぎるため、現像液への溶解性、レジスト溶剤への溶解性等に問題を生じる。また、分散度は3.5以下、好ましくは1.5以下が好ましい。分散度が3.5より大きいと解像性が劣化する場合が多い。製造方法には特に限定されないが、ポリ-p-ヒドロキシスチレン等にはリビングアニオン重合を用いることで分散度の低い(狭分散性の)ポリマーを合成することができる。

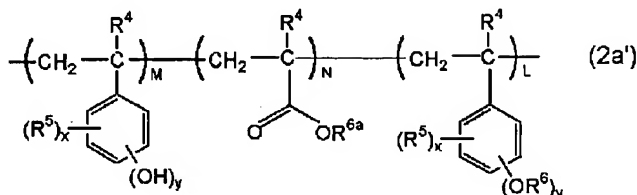
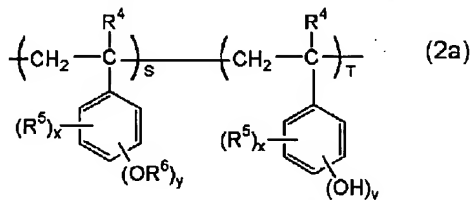
【0079】本発明の上記一般式(1)、(1a)、(1a')、又は(1b)で示されるオニウム塩を用いたレジスト材料は、(A)成分として、C-O-C結合(酸不安定基)を有し、酸の作用でC-O-C結合が切断することによりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する樹脂、特に上記アルカリ可溶性樹脂を用いることが有効であり、特に上記式(2)の繰り返し単位を有し、そのフェノール性水酸基の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基によってフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合で置換されている重量平均分子量3,000～100,000の高分子化合物が好ましい。

【0080】あるいは、上記式(2')の繰り返し単位を有する高分子化合物(p-ヒドロキシスチレン及び/又はα-メチル-p-ヒドロキシスチレンと、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を含むコポリマー)において、アクリル酸及び/又はメタクリル酸のカルボキシル基の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により置換され、この高分子化合物中におけるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルに基づく単位が平均0モル%を超え50モル%以下の割合で含有されている高分子化合物が好ましく、更にp-ヒドロキシスチレン及び/又はα-メチル-p-ヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基の水素原子の1部が1種又は2種以上の酸不安定基により置換されているもよい。この場合、高分子化合物中のアクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルと酸不安定基により置換されたp-ヒドロキシスチレン及び/又はα-メチル-p-ヒドロキシスチレンに基づく単位は平均0モル%を超え80モル%以下の割合で含有している高分子化合物が好ましい。

【0081】このような高分子化合物としては、下記一般式(2a)又は(2a')で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量3,000～100,000の高分子化合物が挙げられる。

【0082】

【化36】



(式中、R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>5</sup>は炭素

数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示

し、 $R^6$ は酸不安定基を示す。 $R^6$ は水素原子又は酸不安定基であるが、少なくとも一部、好ましくは全部が酸不安定基である。 $x$ は0又は正の整数、 $y$ は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数であり、 $y$ が2以上の場合、 $R^6$ は互いに同一であっても異なってもよい。 $S, T$ は正の整数で、 $0 < S / (S+T) \leq 0.8$ であり、 $M, N$ は正の整数で、 $L$ は0又は正の整数であり、 $0 < N / (M+N) \leq 0.5$ 、及び  $0 < (N+L) / (M+N+L) \leq 0.8$ を満足する数である。）

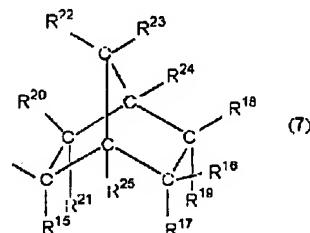
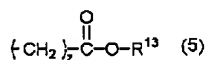
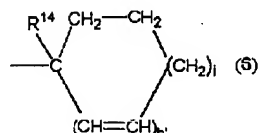
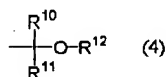
【0083】なお、 $R^5$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチ

ル基等を例示できる。

【0084】ここで、酸不安定基としてアルカリ可溶性樹脂のフェノール性水酸基の一部、カルボキシル基の一部あるいは全部をC-O-C結合で表わされる酸に不安定な置換基で保護する場合、酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記一般式(4)～(7)で示される基、炭素数4～20、好ましくは4～15の非環状の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基、炭素数7～20のアリール基置換アルキル基等に置換したものが好ましい。

【0085】

【化37】

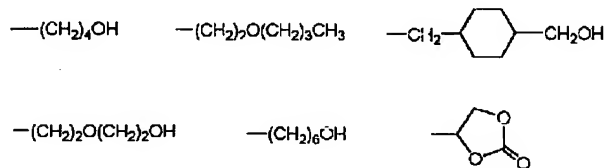


【0086】式中、 $R^{10}, R^{11}$ は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、 $n$ -オクチル基等を例示できる。 $R^{12}$ は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価

の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等を例示できる。

【0087】

【化38】



【0088】 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、 $R^{10}$ と $R^{12}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0089】 $R^{13}$ は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、 $tert$ -ブチル

基、 $tert$ -アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-イソプロピルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-イソプロピルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメ

チルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサソ-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサソ-5-イル基等が挙げられる。 $z$ は0~6の整数である。

【0090】 $R^{14}$ は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていてよいアリール基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等を例示でき、置換されていてよいアリール基として具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ビレニル基等を例示できる。 $h'$ は0又は1、 $i$ は0、1、2、3のいずれかであり、 $2h' + i = 2$ 又は3を満足する数である。

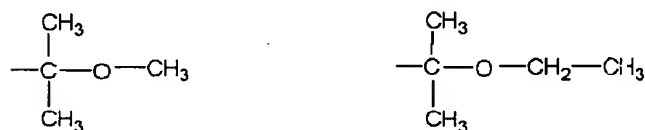
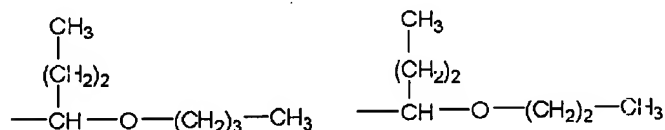
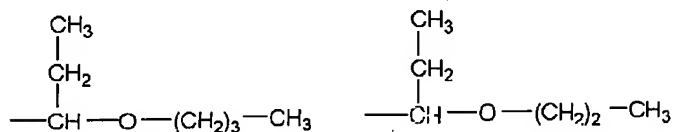
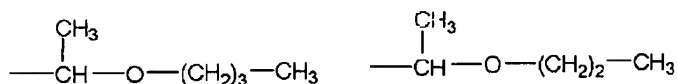
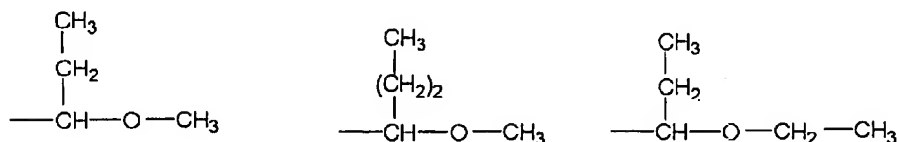
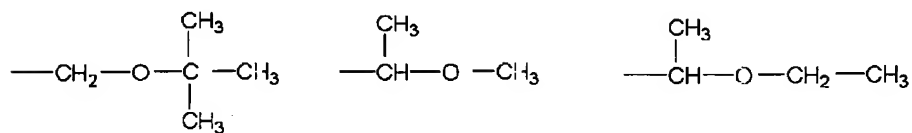
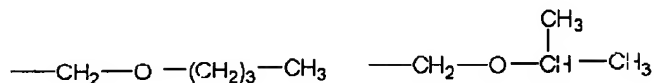
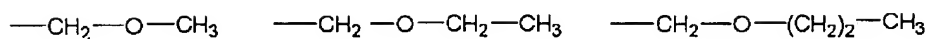
【0091】 $R^{15}$ は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていてよいアリール基を示し、具体的には $R^{14}$ と同様のものが例示できる。 $R^{16} \sim R^{25}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、メチル基、エチル基、プロピル基、イ

ソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたものを例示できる。 $R^{16} \sim R^{25}$ は互いに環を形成していてもよく(例えば、 $R^{16}$ と $R^{17}$ 、 $R^{16}$ と $R^{18}$ 、 $R^{17}$ と $R^{19}$ 、 $R^{18}$ と $R^{19}$ 、 $R^{20}$ と $R^{21}$ 、 $R^{22}$ と $R^{23}$ 等)、その場合には炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、上記1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。また、 $R^{16} \sim R^{25}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい(例えば、 $R^{16}$ と $R^{18}$ 、 $R^{18}$ と $R^{24}$ 、 $R^{22}$ と $R^{24}$ 等)。

【0092】上記式(4)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0093】

【化39】



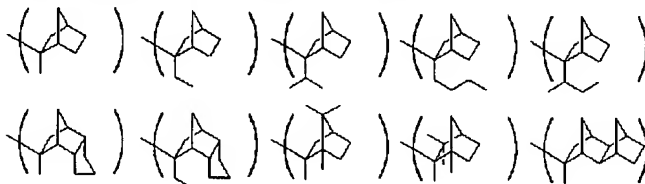
【0094】上記式(4)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。

【0095】上記式(5)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、

1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示でき

る。

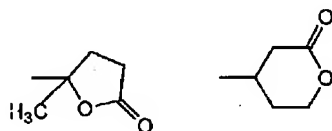
【0096】上記式(6)の酸不安定基としては、具体的には1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-n-ブチルシクロペンチル、1-sec-ブチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、3-メチル



【0098】炭素数4~20、好ましくは4~15の非環状の三級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、3-エチル-3-ペンチル基、ジメチルベンジル基等が挙げられる。各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。炭素数4~20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【0099】

【化41】



【0100】炭素数7~20のアリール基置換アルキル基としては、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、ジフェニルメチル基、1,1-ジフェニルエチル基等が挙げられる。

【0101】本発明中で使用する上記一般式(1)、(1a)、(1a')、(1b)で示されるオニウム塩を用いたレジスト材料において、(A)成分の樹脂は、上記フェノール性水酸基の水素原子の一部が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基の水素原子が式(2)あるいは(2')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基全体の平均0モル%を超え50モル%以下の割合で下記一般式(3a)又は(3b)で示されるC-O-C基を有する架橋基により分子内及び/又は分子間で架橋されている高分子化合物とすることもできる。

【0102】上記C-O-C基を有する架橋基としては、下記一般式(3a)又は(3b)で示される基、好ましくは下記一般式(3a')又は(3b')で示される基を挙げることができる。

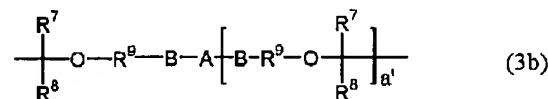
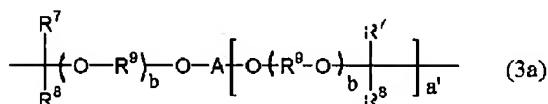
【0103】

【化42】

-1-シクロペンテン-3-イル、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル、3-エチル-1-シクロヘキセン-3-イル等が例示できる。上記式(7)の酸不安定基としては、具体的には下記の基が例示できる。

【0097】

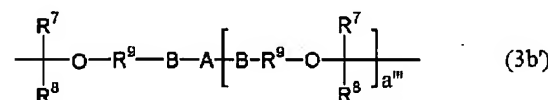
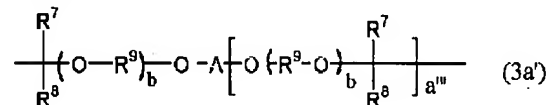
【化40】



(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、 $R^7$ と $R^8$ は環を形成してもよく、環を形成する場合には $R^7$ 、 $R^8$ はそれぞれ炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $R^9$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示し、 $a'$ は1~7の整数、 $b$ は0又は1~10の整数である。 $A$ は、 $a'+1$ 価の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、また、その炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ基、カルボニル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。 $B$ は $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 又は $-NHCONH-$ を示す。)

【0104】

【化43】



(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、 $R^7$ と $R^8$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には $R^7$ 、 $R^8$ は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $R^9$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 $a''$ は1~3の整数、 $b$ は

0又は1～5の整数である。Aは、 $a' + 1$ 価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。Bは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。）

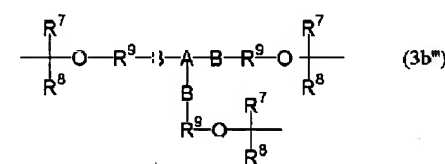
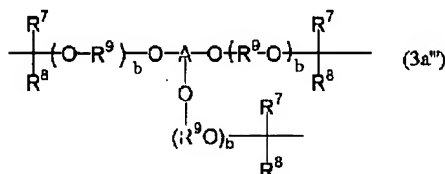
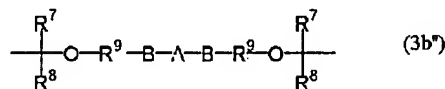
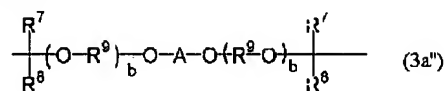
【0105】ここで、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ の炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては $\text{R}^5$ と同様のものを例示することができる。 $\text{R}^9$ の炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、 $n$ -ブチレン基、イソブチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基等が挙げられる。また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0106】なお、Aの具体例は後述する。この架橋基(3a)、(3b)は、後述するアルケニルエーテル化合物、ハロゲン化アルキルエーテル化合物に由来する。

【0107】架橋基は、上記式(3a)、(3b)の $a'$ の値から明らかなように、2価に限られず、3価～8価の基でもよい。例えば、2価の架橋基としては、下記式(3a')、(3b')、3価の架橋基としては、下記式(3a'')、(3b'')で示されるものが挙げられる。

【0108】

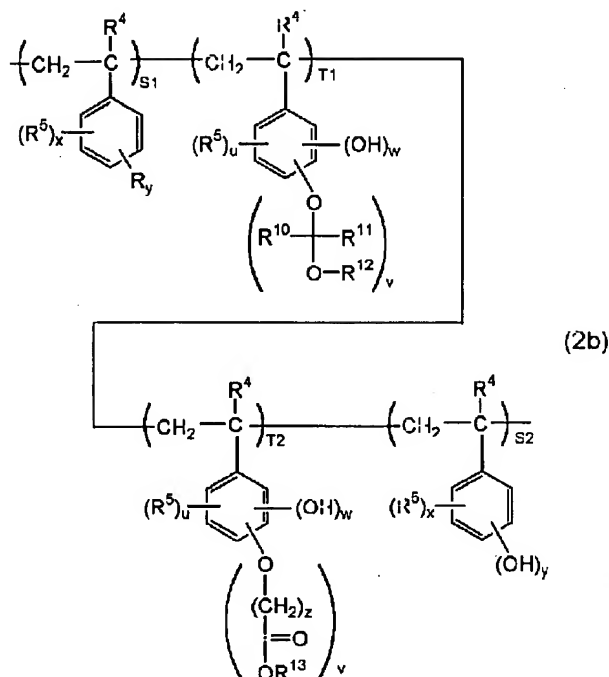
【化44】



【0109】本発明のレジスト材料の高分子化合物としては、具体的な例として、下記一般式(2b)又は(2b')で示される繰り返し単位を有するものが好ましく、更にはこの高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基の水素原子がとれてその酸素原子が上記一般式(3a)又は(3b)で示される $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基を有する架橋基により分子内及び/又は分子間で架橋されている高分子化合物を挙げることができる。

【0110】

【化45】



(式中、Rは酸素原子に結合した上記一般式(3a)又は(3b)で示される架橋基を示す。 $\text{R}^4$ は水素原子又

はメチル基を示し、 $\text{R}^5$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ は水素原子



又は炭素数1～18の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 $R^{12}$ は炭素数1～18のヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基を示し、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、 $R^{10}$ と $R^{12}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $R^{13}$ は炭素数4～20の三級アルキル基、炭素数7～20のアリール基置換アルキル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は $-CR^{10}R^{11}OR^{12}$ で示される基を示す。 $z$ は0～6の整数である。また、 $S2$ は正数、 $S1$ 、 $T1$ 、 $T2$ は0又は正数であり、 $0 \leq S1 / (S1 + T1$

$+ T2 + S2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq T1 / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq T2 / (S1 + T1 + T2 + S2) \leq 0.8$ 、 $S1 + T1 + T2 + S2 = 1$ を満足する数であるが、 $T1$ と $T2$ が同時に0となることはない。 $u$ 、 $w$ は0又は正の整数、 $v$ は正の整数、 $u + v + w \leq 5$ を満足する数である。 $x$ 、 $y$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)より好ましくは、 $S1$ 、 $S2$ 、 $T1$ 、 $T2$ の値は下記の通りである。

【0111】

【数1】

$$0 \leq \frac{S1}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.5, \text{特に } 0.002 \leq \frac{S1}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.2$$

$$0 \leq \frac{T1}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.5, \text{特に } 0 \leq \frac{T1}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.4$$

$$0 \leq \frac{T2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.5, \text{特に } 0 \leq \frac{T2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.4$$

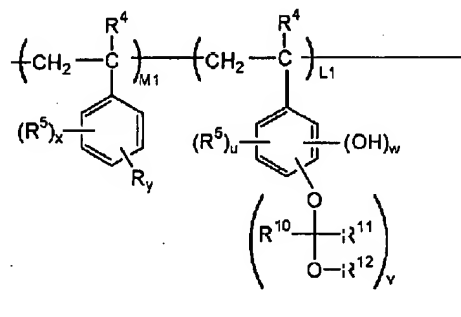
$$0.4 \leq \frac{S2}{S1+T1+S2+T2} < 1, \text{特に } 0.5 \leq \frac{S2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.9$$

$$0 < \frac{T1+T2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.5, \text{特に } 0.1 \leq \frac{T1+T2}{S1+T1+S2+T2} \leq 0.4$$

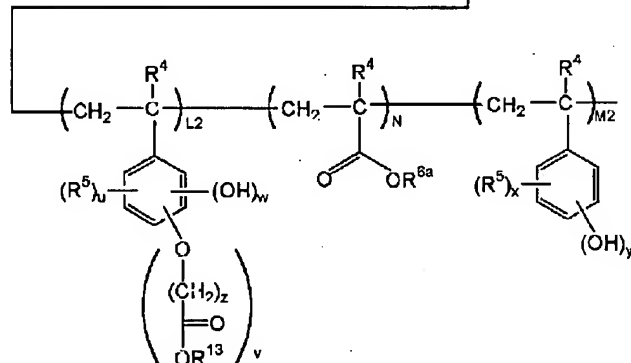
また、 $T1 / (T1 + T2)$ は0～1、より好ましくは0.5～1、更に好ましくは0.7～1であることが望ましい。

【0112】

【化46】



(2b')



(式中、 $R$ は酸素原子に結合した上記一般式(3a)又は(3b)で示される $C-O-C$ 基を有する架橋基である。 $R^4$ は水素原子又はメチル基を示し、 $R^5$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 $R^{6a}$ は水素原子又は上記で示した酸不安定基であるが、少

なくとも一部、好ましくは全部が酸不安定基である。 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は水素原子又は炭素数1～18の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 $R^{12}$ は炭素数1～18のヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基を示し、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、 $R^{10}$ と $R^{12}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ とは環を形成

してもよく、環を形成する場合には $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $R^{13}$ は炭素数4~20の三級アルキル基、炭素数7~20のアリール基置換アルキル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は $-CR^{10}R^{11}OR^{12}$ で示される基を示す。 $z$ は0~6の整数である。また、 $M2$ は正数、 $M1$ 、 $L1$ 、 $L2$ 、 $N$ は0又は正数であり、 $0 \leq M1 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq L1 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq L2 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq N / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.8$ 、 $M1 + L1 + L2 + N + M2 = 1$ を満足する数であるが、 $L1$ 、 $L2$ 、 $N$ が三つ同時に0となることはない。 $u$ 、 $w$ は0又は正の整数、 $v$ は正の整数、 $u + v + w \leq 5$ を満足する数である。 $x$ 、 $y$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0113】より好ましくは、 $M1$ 、 $L1$ 、 $L2$ 、 $N$ 、 $M2$ の値は下記の通りである。 $0 \leq M1 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.5$ 、特に $0.002 \leq M1 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.2$ 、 $0 \leq L1 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.5$ 、特に $0 \leq L1 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.4$ 、 $0 \leq L$

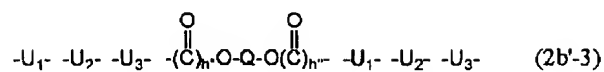
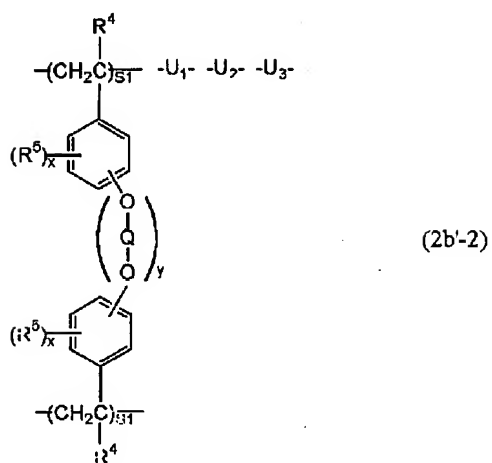
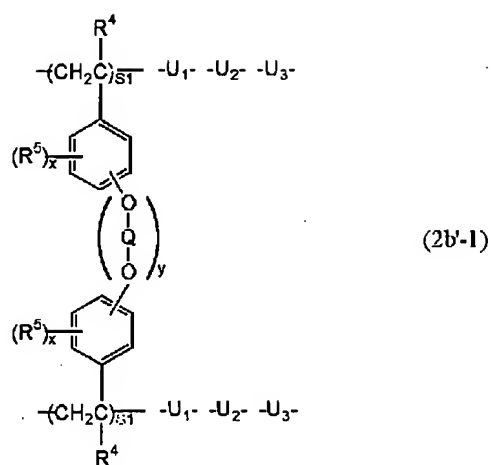
$2 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.5$ 、特に $0 \leq L2 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.4$ 、 $0 \leq N / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.5$ 、特に $0 \leq N / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.4$ 、 $0.4 \leq M2 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) < 1$ 、特に $0.5 \leq M2 / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.9$ 、 $0 < (L1 + L2 + N) / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.5$ 、特に $0.1 \leq (L1 + L2 + N) / (M1 + L1 + L2 + N + M2) \leq 0.4$ である。また、 $N / (L1 + L2 + N)$ は0~1、より好ましくは0.5~1、更に好ましくは0.7~1であることが望ましい。

【0114】この高分子化合物においても、上記酸不安定基と架橋基との合計量は、式(2b)のフェノール性水酸基全体あるいは式(2b')のフェノール性水酸基及びカルボキシル基全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である。

【0115】この高分子化合物の例としては、下記式(2b'-1)~(2b'-7)で示される繰り返し単位を有するものを挙げることができる。

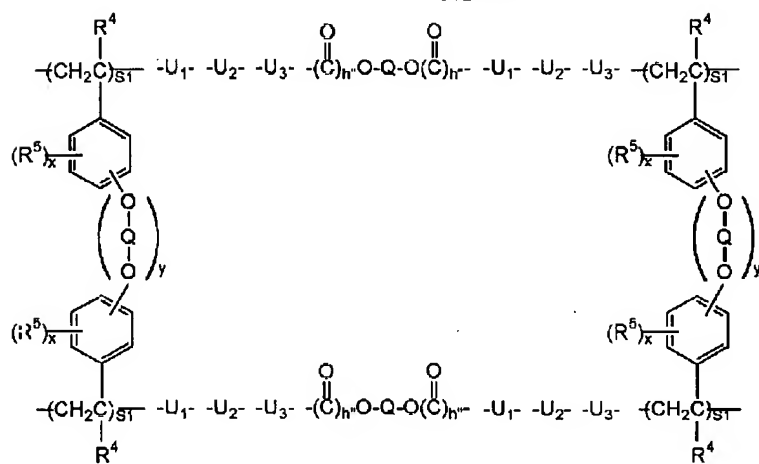
【0116】

【化47】



【0117】

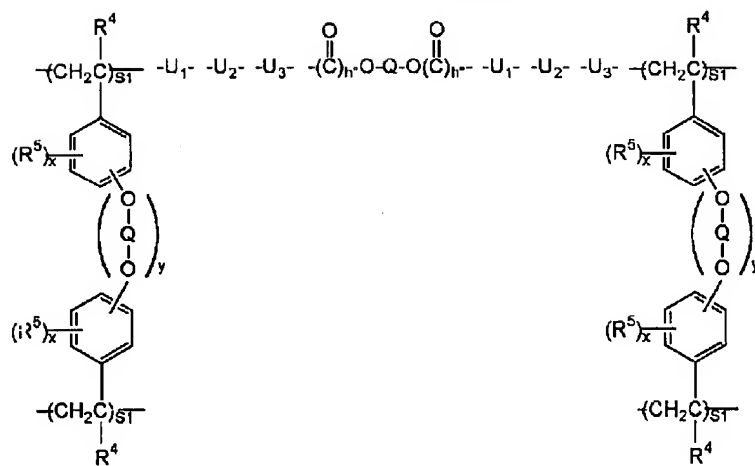
【化48】



(2b'-4)

【0118】

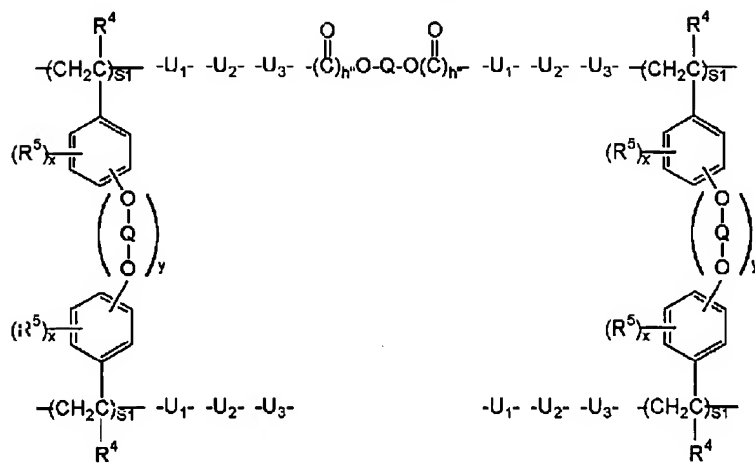
【化49】



(2b'-5)

【0119】

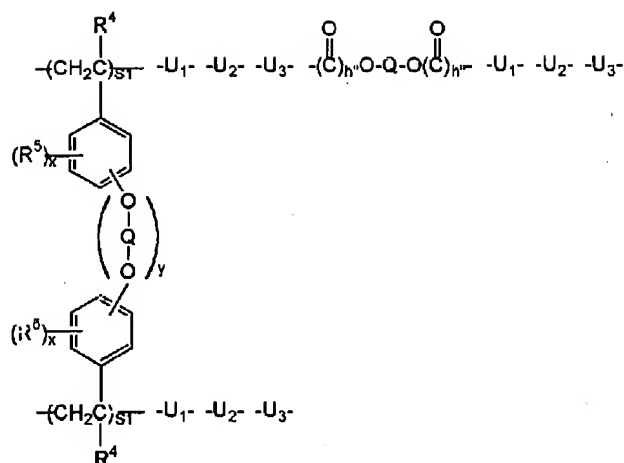
【化50】



(2b'-6)

【0120】

【化51】



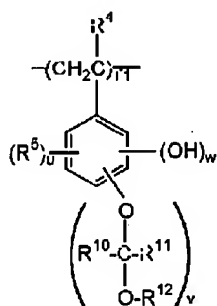
(2b'-7)

【0121】但し、上記式において、 $h'$  は0又は1、 $y$  は1~3の整数であり、 $U_1$ 、 $U_2$ 、 $U_3$  はそれぞれ下記単位を表す。

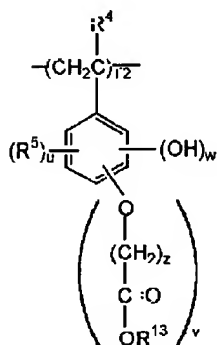
【0122】

【化52】

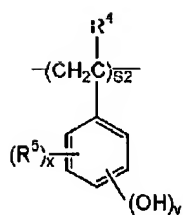
$U_1$ :



$U_2$ :



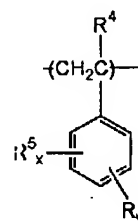
$U_3$ :



【0123】なお、 $u+w=x$ である。また、 $Q$ はC—O—C基を有する架橋基、典型的には上記式(3a)又は(3b)で示される架橋基、特に式(3a')、(3b')や(3a'')、(3b'')、好ましくは(3a')又は(3b')で示される架橋基である。なお、架橋基が3個以上の場合、上記式(2b)において、下記の単位の3個以上に $Q$ が結合したものとなる。

【0124】

【化53】



【0125】なお、上記式(2b'-2)、(2b'-5)は分子内結合している状態、他は分子間結合している状態を示し、これらはそれぞれ単独で又は混在しているもよい。

【0126】本発明のレジスト材料中の樹脂が酸に不安定な置換基で架橋されている場合、その高分子化合物はフェノール性水酸基とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテルとの反応により得られる分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋されているものであるが、この場合上述したように、酸不安定基と架橋基との合計量が式(2)あるいは(2')のフェノール性水酸基全体の平均0モル%を超え80モル%以下、特に2~50モル%であることが好ましい。

【0127】なお、C—O—C基を有する架橋基の割合は平均0モル%を超え、50モル%以下、特に0.2~20モル%が好ましい。0モル%となると、架橋基の長

●

●

●

●

●

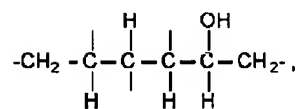
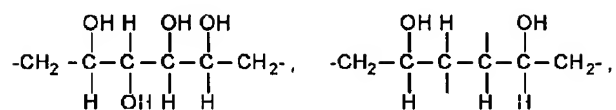
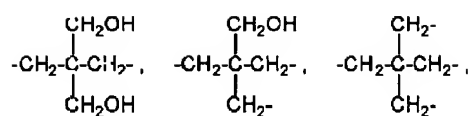
●

●



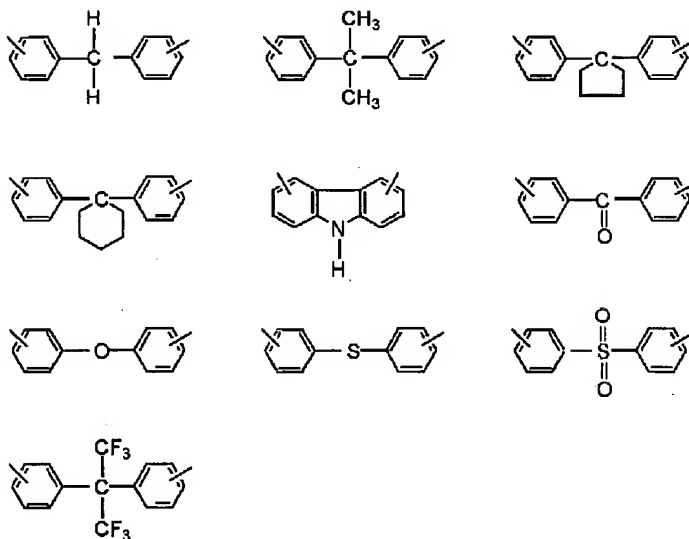
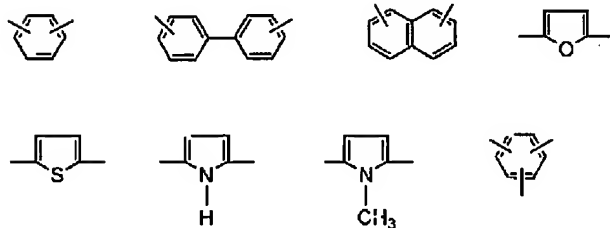
●

●



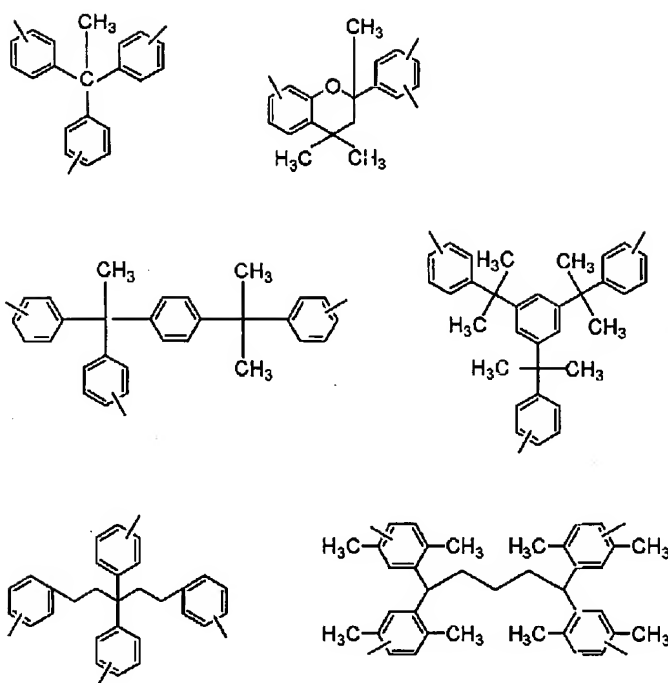
[0133]

【化56】



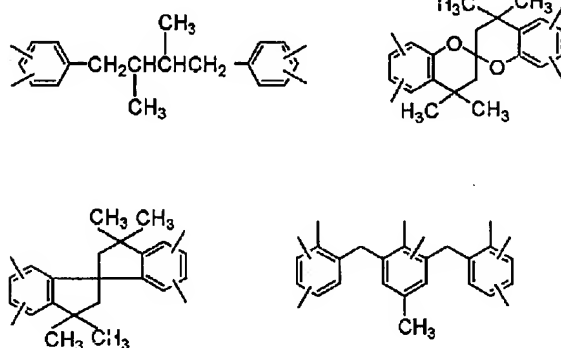
[0134]

【化57】



【0135】

【化58】



【0136】好ましくは、式(3a)において $R^{11}$ がメチル基、 $R^{12}$ が水素原子、 $b$ が0、 $A$ がエチレン、1, 4-ブチレン又は1, 4-シクロヘキシレンである。

【0137】なお、これらC-O-C基を有する架橋基により分子間及び/又は分子内で架橋されている高分子化合物を得る際は、対応する非架橋の高分子化合物とアルケニルエーテルを酸触媒条件下常法により反応させることで合成できる。

【0138】また、酸触媒条件下で他の酸不安定基の分解が進行する場合には上記のアルケニルエーテルを塩酸等と反応させハロゲン化アルキルエーテルとした後、常法により塩基性条件下高分子化合物と反応させ、目的物を得ることができる。

【0139】ここで、アルケニルエーテルの具体例としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-ブタンジオールジビニルエー

テル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、(テトラメチレングリコールジビニルエーテル)、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-ジビニロキシメチルシクロヘキサン、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパンジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエー

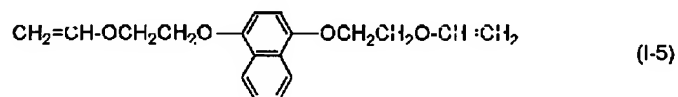
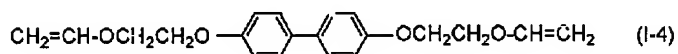
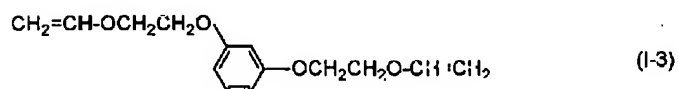
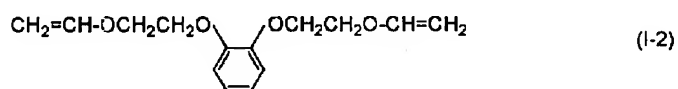
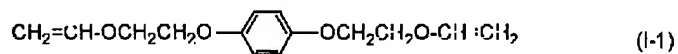


ル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテ  
 ル、ペンタエリスリトールテトラエチレンビニルエーテ  
 ル並びに以下の式 ( I-1 ) ~ ( I-31 ) で示される

化合物を挙げることができる。

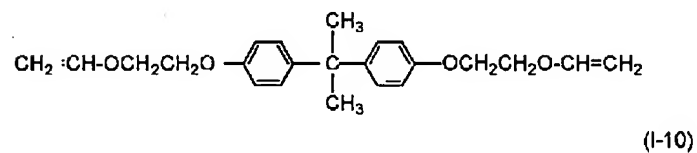
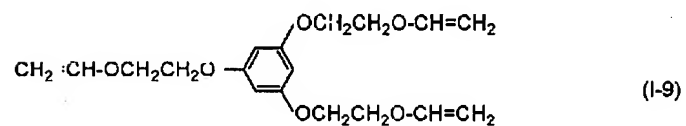
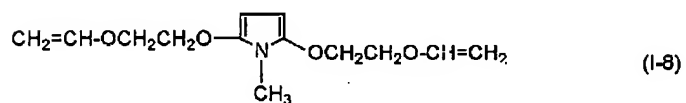
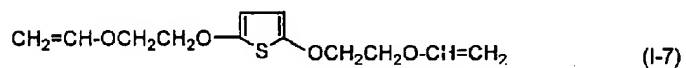
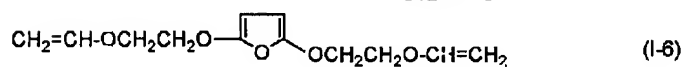
【 0140 】

【 化 59 】



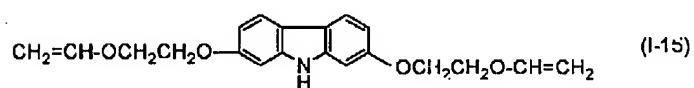
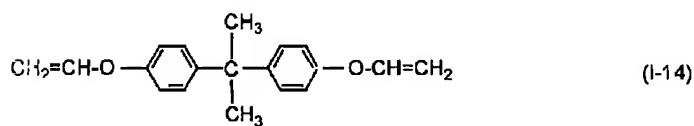
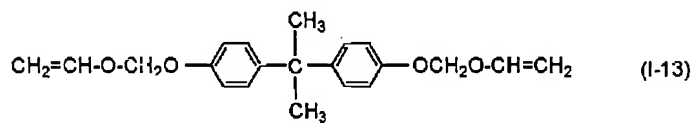
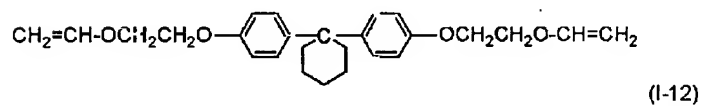
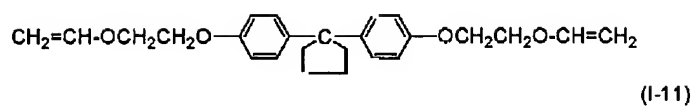
【 0141 】

【 化 60 】



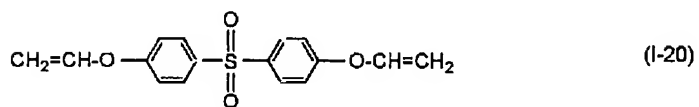
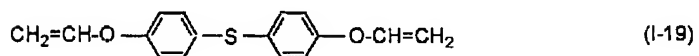
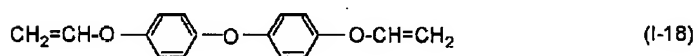
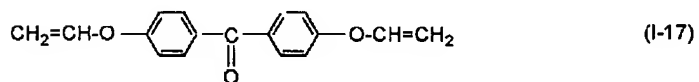
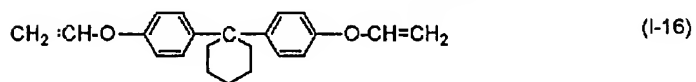
【 0142 】

【 化 61 】



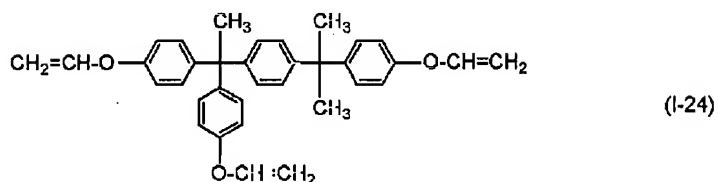
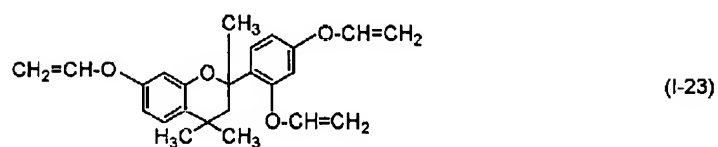
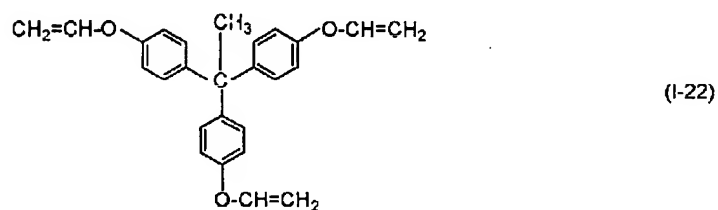
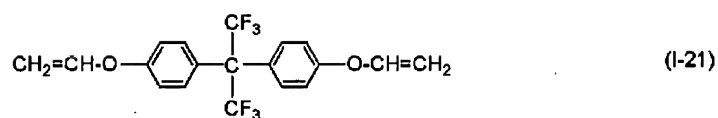
【0143】

【化62】

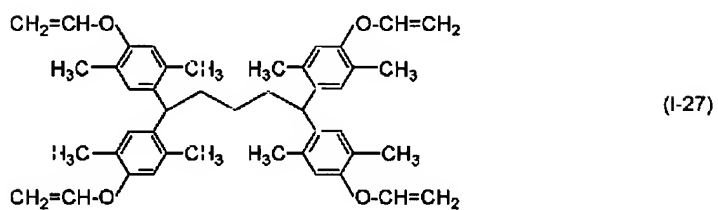
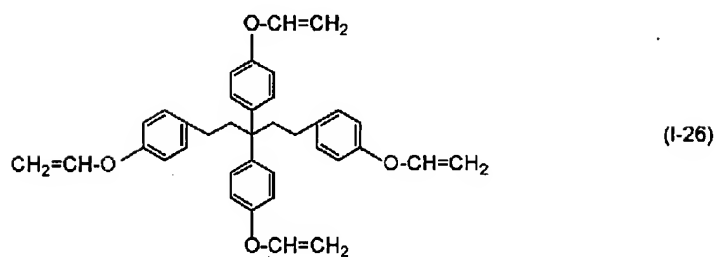
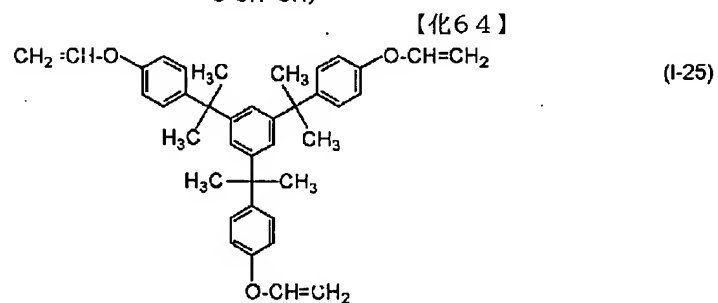


【0144】

【化63】

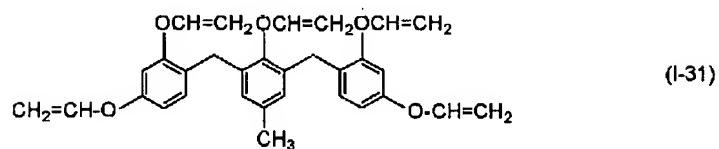
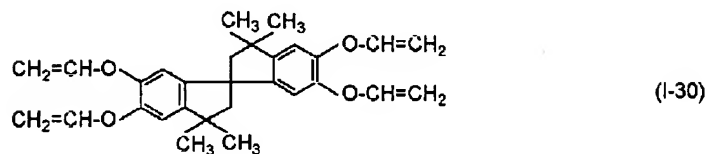
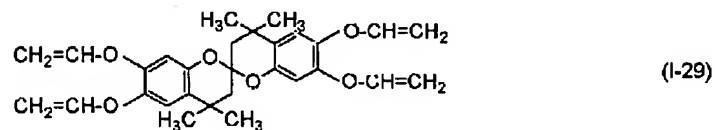
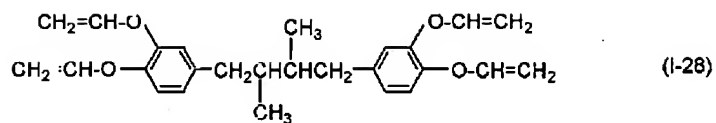


【0145】



【0146】

【化65】

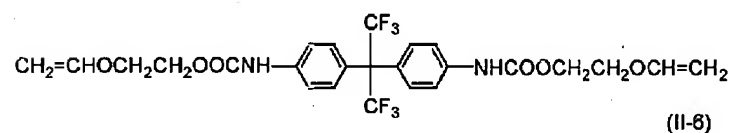
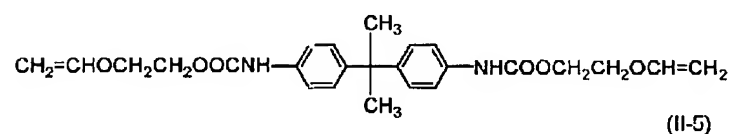
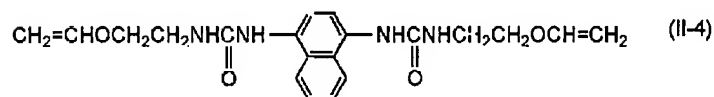
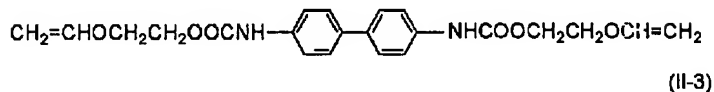
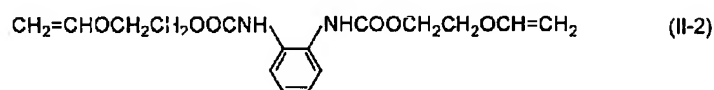
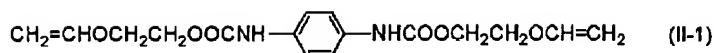


【0147】また、テレフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、イソフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジプロピレンビニルエーテル、テレフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル酸ジエチレンビ

ニルエーテル、イタコン酸ジエチレンビニルエーテル等を挙げることができ、更に以下の式(II-1)～(II-11)で示されるものを挙げることができるが、上に例示した化合物に限定されるものではない。

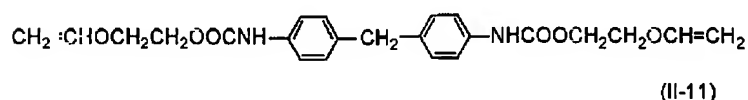
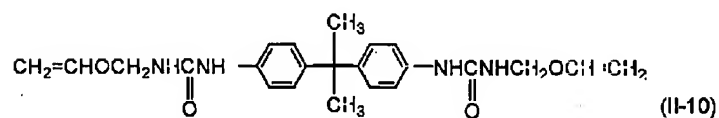
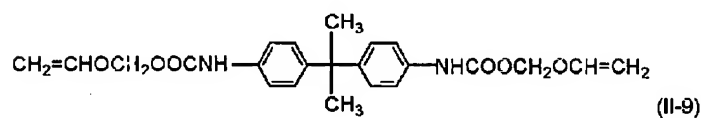
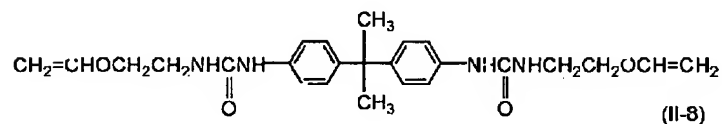
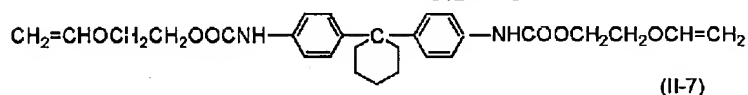
【0148】

【化66】



【 0149 】

【 化 67 】



【 0150 】本発明のレジスト材料において、(A)成分の樹脂としては、上記した通りであるが、これらの中

で特に好ましい酸不安定基としては、1-エチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、1-エチル

シクロヘキシルカルボニルメチル基、tert-アミル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラン基、tert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、更に式(3a)のR<sup>7</sup>がメチル基、R<sup>8</sup>が水素原子、a'が1、bが0、Aがエチレン、1,4-ブチレン、1,4-シクロヘキシレンで示される置換基が挙げられる。

【0151】これら置換基は同一ポリマー内に単独でも、2種以上存在していてもよい。なお、違う種類の置換基を有するポリマーのブレンドでもよい。

【0152】2種以上の置換基の好ましい組合わせは、アセタールとアセタールの同種の組合わせ、アセタールとtert-ブトキシ基等の酸に対する切れ易さの異なる置換基の組合わせ、架橋系の酸不安定基とアセタールの組合わせ、架橋系の酸不安定基とtert-ブトキシ基等の酸に対する切れ易さの異なる置換基の組合わせ等が挙げられる。

【0153】これら置換基のポリマー中のフェノール及びカルボキシル基に対する置換基率は任意であるが、レジスト組成物として基板上に塗布したときの未露光部の溶解速度が0.01~10Å/秒(オングストローム/秒)とすることが望ましい(2.38%のTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキッド)現像液を用いる場合)。

【0154】カルボキシル基の割合が多いポリマーを用いた場合にはアルカリ溶解速度を下げるため置換率を高くする、あるいは後述する非酸分解性の置換基を導入することが必要である。

【0155】分子内及び/又は分子間架橋の酸不安定基を導入する際には架橋による置換基率を20%以下、好ましくは10%以下にすることが好ましい。置換基率が高すぎる場合には架橋による高分子量化で溶解性、安定性、解像性に劣る場合がある。更に好ましくは10%以下の置換率で、他の非架橋性の酸不安定基を架橋ポリマーに導入して溶解速度を上記範囲に調整することが好ましい。

【0156】ポリp-ヒドロキシスチレンを用いる場合には、tert-ブトキシカルボニル基のような溶解阻止性の強い置換基とアセタール系のような溶解阻止性の弱い置換基では最適な置換基率は異なるが、総置換率を10~40%、好ましくは20~30%とすることが好ましい。

【0157】これらの酸不安定基を導入したポリマーの好ましい分子量は重量平均分子量で3,000~100,000が好ましく、3,000未満ではポリマーとしての能力として劣り耐熱性が低く、成膜性が十分でない場合が多く、100,000より大きいと分子量が大きすぎるため、現像液への溶解性、レジスト溶剤への溶解性等に問題を生じる。

【0158】非架橋系の酸不安定基を用いた場合には分散度は3.5以下、好ましくは1.5以下が好ましい。分散度が3.5より大きいと解像性が劣化する場合が多い。架橋系の酸不安定基を用いる場合には原料のアルカリ可溶性樹脂の分散度が1.5以下であることが好ましく、架橋系の酸不安定基による保護化の後でも分散度が3以下であることが好ましい。分散度が3より高い場合には溶解性、塗布性、保存安定性、解像性に劣る場合が多い。

【0159】また、種々の機能をもたせるため、上記酸不安定基保護化ポリマーのフェノール性水酸基、カルボキシル基の一部に置換基を導入してもよい。例えば、基板との密着性を向上するための置換基や、アルカリ現像液への溶解性を調整する非酸分解性基、エッチング耐性向上のための置換基が挙げられ、例えば2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、メトキシメチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、4-メチル-2-オキソ-4-オキサニル基、4-メチル-2-オキソ-4-オキサニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、アセチル基、ヒパロイル基、アダマンチル基、イソボロニル基、シクロヘキシル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0160】本発明の(B)成分として使用する上記一般式(1)、(1a)、(1a')、(1b)で表されるオニウム塩の具体例は上述の通りであるが、再び列記すると例として本発明のオニウム塩は、スルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオンとヨードニウムカチオンあるいはスルホニウムカチオンからなるものであり、下記のカチオンとアニオンの組み合わせがある。具体的にはアニオンとして、4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、4-(4'-メトキシフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、4-フェニルスルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオン、4-(2',4',6'-トリメチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、4-(2'-ナフチルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、4-メタンスルホニルオキシベンゼンスルホン酸アニオン、4-(n-ブタンスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、2,5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、2,5-ビス(フェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、更に置換位置は特定されないが(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)メチルベンゼンスルホン酸アニオン等が挙げられ、この内、4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、4-(4'-メトキシフェニルスルホニルオキシ)

ベンゼンスルホン酸アニオン、4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、2,5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオン、2,5-ビス(フェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸アニオンが好適である。ヨードニウムカチオンとしてジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム、4-エトキシフェニルフェニルヨードニウム、4-tert-ブトキシフェニルフェニルヨードニウム等が挙げられる。この内、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムが好適に用いられる。スルホニウムカチオンとしては、トリフェニルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム、(4-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、ビス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)フェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、トリス(4-エトキシフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル-2-ナフチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウム、ジメチルフェニルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシル-メチル-フェニルスルホニウム、2-オキソシクロペンチル-メチル-フェニルスルホニウム、2-オキソプロピル-メチル-フェニルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム等が挙げられ、こ

の内、トリフェニルスルホニウム、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、ジメチルフェニルスルホニウム、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム等が好適に用いられる。

【0161】この中で特に好ましく用いられるのは、トリフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ジメチルフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ジメチルフェニルスルホニウム4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2,5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム2,5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム2,5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム2,5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート等が挙げられる。

【0162】化学増幅型レジスト材料における上記一般式(1)、(1a)、(1a')、(1b)で表されるオニウム塩〔(B)成分〕の添加量としては、レジスト材料中の固形分100重量部に対して0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部である。上記光酸発生剤は単独でも2種以上混合して用いることができる。更に露光波長における透過率が低い光酸発生剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

【0163】次に、(C)成分の本発明のオニウム塩以外の高エネルギー線照射により酸を発生する光酸発生剤としては以下のものが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0164】スルホニウム塩はスルホニウムカチオンとスルホネート(スルホン酸アニオン)の塩であり、スルホニウムカチオンとしてトリフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル-2-ナフチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、メチル-2-オキソプロピルフェニルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシルシクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム等が挙げられ、スルホネートとしては、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘptaデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、

4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられ、これらの組合わせのスルホニウム塩が挙げられる。

【0165】ヨードニウム塩はヨードニウムカチオンとスルホネート(スルホン酸アニオン)の塩であり、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、4-tert-ブトキシフェニルフェニルヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム等のアリールヨードニウムカチオンとスルホネートとしてトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘptaデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられ、これらの組合わせのヨードニウム塩が挙げられる。

【0166】スルホニルジアゾメタンとしては、ビス(エチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(パーフルオロイソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-ナフチルスルホニル)ジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブチルカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン、2-ナフチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニル-2-ナフトイルジアゾメタン、メチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブチルカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタンとスルホニルカルボニルジアゾメタンが挙げられる。

【0167】N-スルホニルオキシイミド型光酸発生剤としては、コハク酸イミド、ナフタレンジカルボン酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキシルジカルボン酸イミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド、7-オキサビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸イミド等のイミド骨格とトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘptaデカフルオロオクタンスルホネート、



2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等の組合わせの化合物が挙げられる。

【0168】ベンゾインスルホネート型光酸発生剤としては、ベンゾイントシレート、ベンゾインメシレート、ベンゾインブタンスルホネート等が挙げられる。

【0169】ピロガロールトリスルホネート型光酸発生剤としては、ピロガロール、フロログリシン、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンのヒドロキシル基のすべてをトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等で置換した化合物が挙げられる。

【0170】ニトロベンジルスルホネート型光酸発生剤としては、2, 4-ジニトロベンジルスルホネート、2-ニトロベンジルスルホネート、2, 6-ジニトロベンジルスルホネートが挙げられ、スルホネートとしては、具体的にトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、カンファースルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネート、メタンスルホネート等が挙げられる。またベンジル側のニトロ基をトリフルオロメチル基で置き換えた化合物も同様に用いることができる。

【0171】スルホン型光酸発生剤の例としては、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)メタン、ビス(2-ナフチルスルホニル)メタン、2, 2-ビス(フェニルスルホニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)プロパン、2, 2-ビス(2-ナフチルスルホニル)プロパン、2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノン、2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2, 4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-

3-オン等が挙げられる。

【0172】グリオキシム誘導体型の光酸発生剤の例としては、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(メタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(トリフルオロメタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(tert-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(パーフルオロオクタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(シクロヘキシルスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(ベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(キシレンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(カンファースルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

【0173】なかでも好ましく用いられる光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ビススルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミドである。ポリマーに用いられる酸不安定基の切れ易さ等により最適な発生酸のアニオンは異なるが、一般的には揮発性がないもの、極端に拡散性の高くないものが選ばれる。この場合好適であるアニオンは、ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンである。

【0174】本発明のレジスト材料における上記一般式(1)、(1a)、(1a')、(1b)で示されるオニウム塩以外の光酸発生剤[(C)成分]の添加量としては、レジスト材料中の固形分100重量部に対して0~20重量部、好ましくは1~10重量部である。上記光酸発生剤は単独でも2種以上混合して用いることがで

きる。更に露光波長における透過率が低い光酸発生剤を用い、その添加量でレジスト膜中の透過率を制御することもできる。

【0175】また、本発明のレジスト材料に、(D)成分として、酸により分解し酸を発生する化合物(酸増殖化合物)を添加してもよい。これらの化合物についてはJ. Photopolym. Sci. and Tech., 8, 43-44, 45-46 (1995)、J. Photopolym. Sci. and Tech., 9, 29-30 (1996)において記載されている。

【0176】酸増殖化合物の例としては、tert-ブチル2-メチル-2-トシロキシメチルアセトアセテート、2-フェニル2-(2-トシロキシエチル)-1,3-ジオキソラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。公知の光酸発生剤の中で安定性、特に熱安定性に劣る化合物は酸増殖化合物的な性質を示す場合が多い。

【0177】本発明のレジスト材料における酸増殖化合物の添加量としては、レジスト材料中の固形分100重量部に対して2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。添加量が多すぎる場合は拡散の制御が難しく解像性の劣化、パターン形状の劣化が起こる。

【0178】(F)成分の酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物(溶解阻止剤)としては、2,500以下の低分子量のフェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を添加することもできる。

【0179】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、ビスフェノールA、ビスフェノールH、ビスフェノールS、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4'-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては上記ポリマーの酸不安定基として例示したものを再び挙げる事ができる。

【0180】好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2'-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2'-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ))

フェニル)プロパン、2,2'-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2,2'-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4,4'-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4'-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1,1,2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン等が挙げられる。

【0181】本発明のレジスト材料中の溶解阻止剤[(F)成分]の添加量としては、レジスト材料中の固形分100重量部に対して20重量部以下、好ましくは15重量部以下である。20重量部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0182】(G)成分の塩基性化合物は、光酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中の酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化

を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0183】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホン基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0184】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N*, *N*-ジメチルメチレンジアミン、*N*, *N*-ジメチルエチレンジアミン、*N*, *N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N*, *N*, *N*', *N*'-テトラメチルメチレンジアミン、*N*, *N*, *N*', *N*'-テトラメチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N*', *N*'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0185】また、混成アミン類としては、例えば、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えば、アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-

-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、*N*, *N*-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えば、ピロール、2*H*-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、*N*-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えば、オキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えば、チアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えば、ピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えば、ピロリジン、*N*-メチルピロリジン、ピロリジノン、*N*-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビリジン誘導体（例えば、ビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、ブチルビリジン、4-(1-ブチルペンチル)ビリジン、ジメチルビリジン、トリメチルビリジン、トリエチルビリジン、フェニルビリジン、3-メチル-2-フェニルビリジン、4-*tert*-ブチルビリジン、ジフェニルビリジン、ベンジルビリジン、メトキシビリジン、ブトキシビリジン、ジメトキシビリジン、1-メチル-2-ビリジン、4-ピロリジノビリジン、1-メチル-4-フェニルビリジン、2-(1-エチルプロピル)ビリジン、アミノビリジン、ジメチルアミノビリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ビペリジン誘導体、ビペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1*H*-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えば、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0186】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えば、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えば、ニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等）等が例示され、スルホン基を有す

る含窒素化合物として、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0187】更にこのヒドロキシ基を有する含窒素化合物のヒドロキシル基の一部あるいは全部をメチル基、エチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、アセチル基、エトキシエチル基等で置換した化合物が挙げられ、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンのメチル置換体、アセチル置換体、メトキシメチル置換体、メトキシエトキシメチル置換体が好ましく用いられる。具体的にはトリス(2-メトキシエチル)アミン、トリス(2-エトキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-(メトキシメトキシ)エチル)アミン、トリス(2-(メトキシエトキシ)エチル)アミン、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)メトキシエチル]アミン、トリス(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)アミン、トリス(2-(1-メトキシエトキシ)エチル)アミン、トリス(2-(1-エトキシエトキシ)エチル)アミン、トリス(2-(1-エトキシプロポキシ)エチル)アミン、トリス[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシエチル]アミンが挙げられる。

【0188】なお、塩基性化合物は、1種を単独で又は

2種以上を組合わせて用いることができ、その配合量は、レジスト材料中の固形分100重量部に対して0~2重量部、特に0.01~1重量部を混合したものが好適である。配合量が2重量部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0189】(E)成分である有機酸誘導体の例としては特に限定されるものではないが、具体的にフェノール、クレゾール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、フロログリシン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1, 1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシフェニル酢酸、3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(2-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、2, 5-ジヒドロキシフェニル酢酸、3, 4-ジヒドロキシフェニル酢酸、1, 2-フェニレン二酢酸、1, 3-フェニレン二酢酸、1, 4-フェニレン二酢酸、1, 2-フェニレンジオキシ二酢酸、1, 4-フェニレンジプロパン酸、安息香酸、サリチル酸、4, 4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、4-tert-ブトキシフェニル酢酸、4-(4-ヒドロキシフェニル)酪酸、3, 4-ジヒドロキシマンデル酸、4-ヒドロキシマンデル酸等が挙げられ、中でもサリチル酸、4, 4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組合わせて用いることができる。

【0190】本発明のレジスト材料中の有機酸誘導体の添加量としては、レジスト材料中の固形分100重量部に対して5重量部以下、好ましくは1重量部以下である。添加量が5重量部より多い場合は解像性を劣化させる可能性がある。なお、レジスト中の組成の組合わせによりこの有機酸誘導体は添加されなくてもよい。

【0191】本発明の一般式(1)、(1a)、(1a')、(1b)で示されるオニウム塩は化学増幅ネガ型レジスト材料の光酸発生剤として用いることができ、

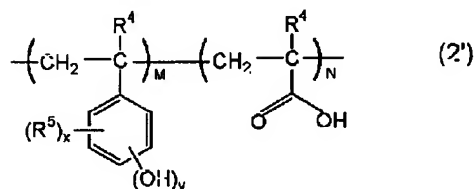
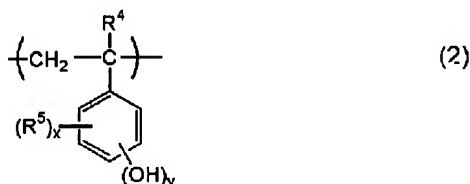
(H)成分のアルカリ可溶性樹脂の例として、上記(A)成分の中間体であるポリp-ヒドロキシスチレン、ポリm-ヒドロキシスチレン、ポリ4-ヒドロキシ2-メチルスチレン、ポリ4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルp-ヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリp-ヒドロキシスチレンコポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン- $\alpha$ -メチルp-ヒドロキシスチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン- $\alpha$ -メチルスチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-m-ヒドロキシスチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)コポリ

マー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリ(アクリル酸-メチルアクリレート)コポリマー、ポリ(メタクリル酸-メチルメタクリレート)コポリマー、ポリ(アクリル酸-マレイミド)コポリマー、ポリ(メタクリル酸-マレイミド)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸-マレイミド)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸-マレイミド)コポリマー等が挙げられるがこれらの組合わせに限定されるものではない。

【0192】好ましくは、ポリp-ヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリp-ヒドロキシスチレンコポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-スチレン)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-アクリル酸)コポリマー、ポリ(p-ヒドロキシスチレン-メタクリル酸)コポリマーが挙げられる。特に、下記の単位(2)又は(2')を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましい。

【0193】

【化68】



(式中、R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>5</sup>は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y ≤ 5を満足する数である。M、Nは正の整数で、0 < N / (M+N) ≤ 0.5を満足する数である。)

【0194】分子量は重量平均分子量で3,000～100,000が好ましく、3,000未満ではポリマーとしての能力として劣り、耐熱性が低く、成膜性が十分でない場合が多く、100,000を超えると分子量が大きすぎるため、現像液への溶解性、レジスト溶剤への溶解性等に問題を生じる。また、分散度は3.5以下、

好ましくは1.5以下が好ましい。分散度が3.5より大きいと解像性が劣化する場合が多い。製造方法には特に限定されないが、ポリ-p-ヒドロキシスチレン等にはリビングアニオン重合を用いることで分散度の低い(狭分散性の)ポリマーを合成することができる。

【0195】また、種々の機能をもたせるため、上記ポリマーのフェノール性水酸基、カルボキシル基の一部に置換基を導入してもよい。例えば、基板との密着性を向上するための置換基やエッチング耐性向上のための置換基、特に未露光部、低露光部のアルカリ現像液への溶解速度が高すぎないように制御するため酸やアルカリに比較的安定な置換基を導入することが好ましい。置換基の例として例えば2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、メトキシメチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、4-メチル-2-オキソ-4-オキソラニル基、4-メチル-2-オキソ-4-オキサニル基、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、アセチル基、ピバロイル基、アダマンチル基、イソボロニル基、シクロヘキシル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、酸分解性の置換基例えば、t-ブトキシカルボニル基や、t-ブチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基等の比較的酸分解しにくい置換基を導入することができる。

【0196】また(I)成分の酸の作用により架橋構造を形成する酸架橋剤として、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基又はビニルエーテル基を有する化合物が挙げられ、置換グリコール誘導体、尿素誘導体、ヘキサ(メトキシメチル)メラミン等が本発明のオニウム塩を用いた化学増幅ネガ型レジスト材料の酸架橋剤として好適に用いられる。例えば、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン、テトラヒドロキシメチル置換グリコールウリル類及びテトラメトキシメチルグリコールウリルのようなテトラアルコキシメチル置換グリコールウリル類、置換及び未置換ビス-ヒドロキシメチルフェノール類、ビスフェノールA等のフェノール性化合物とエピクロロヒドリン等の縮合物が挙げられる。特に好適な架橋剤は、1, 3, 5, 7-テトラメトキシメチルグリコールウリルなどの1, 3, 5, 7-テトラアルコキシメチルグリコールウリル又は1, 3, 5, 7-テトラヒドロキシメチルグリコールウリル、2, 6-ジヒドロキシメチルp-クレゾール、2, 6-ジヒドロキシメチルフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラヒドロキシメチル-ビスフェノールA及び1, 4-ビス-[2-(2-ヒドロキシプロピル)]-ベンゼン、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。添加量は任意であるがレジスト材料中の全固形分に対して1～

25重量部、好ましくは5～15重量部である。これらは単独でも2種以上併用してもよい。

【0197】また、化学増幅ネガ型レジスト材料には、分子量2,500以下のアルカリ可溶性化合物を配合することができ、これは特に限定されるものではないが、フェノール基及び又はカルボキシ基を2つ以上持つものが好ましい。具体的にはクレゾール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、フロログリシン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシフェニル酢酸、3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(2-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、2,5-ジヒドロキシフェニル酢酸、3,4-ジヒドロキシフェニル酢酸、1,2-フェニレン二酢酸、1,3-フェニレン二酢酸、1,4-フェニレン二酢酸、1,2-フェニレンジオキシ二酢酸、1,4-フェニレンジアプロパン酸、安息香酸、サリチル酸、4,4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、4-tert-ブトキシフェニル酢酸、4-(4-ヒドロキシフェニル)酪酸、3,4-ジヒドロキシマンデル酸、4-ヒドロキシマンデル酸等が挙げられ、中でもサリチル酸、4,4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組合わせて用いることができる。添加量は任意であるがレジスト材料中の固形分100重量部に対して0～20重量部、好ましくは2～10重量部である。

【0198】また、本発明のレジスト材料中には、塗布性を向上させるための界面活性剤、基板からの乱反射を少なくするための吸光性材料などの添加剤を加えることができる。

【0199】界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステリアルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオ

キシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(トーケムプロダクツ)、メガファックF171、F172、F173(大日本インキ化学工業)、フロラードFC430、FC431(住友3M)、アサヒガードAG710、サーフロンS-381、S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106、サーフィノールE1004、KH-10、KH-20、KH-30、KH-40(旭硝子)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341、X-70-092、X-70-093(信越化学工業)、アクリル酸系、又はメタクリル酸系ポリフロ-No.75、No.95(共栄社油脂化学工業)が挙げられ、中でもFC430、サーフロンS-381、サーフィノールE1004が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組合わせて用いることができる。

【0200】本発明のレジスト材料中の界面活性剤の添加量としてはレジスト材料組成物中の固形分100重量部に対して2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

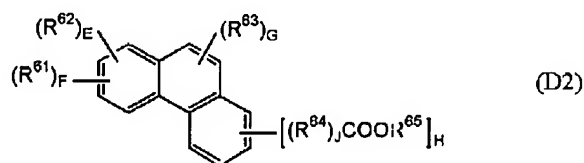
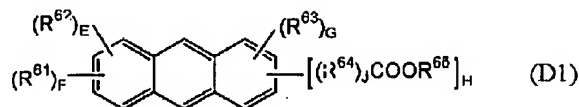
【0201】更に、本発明のレジスト材料には紫外線吸収剤を配合することができる。具体的には、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、ビフェニレン、インダセン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ビレン、クリセン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、ベンゾフェナントレン、アントラキノ、アントロン、ベンズアントロン、2,7-ジメトキシナフタレン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジメチルアントラセン、9-エトキシアントラセン、1,2-ナフトキノ、9-フルオレン、下記一般式(D1)、(D2)等の縮合多環炭化水素誘導体、チオキサンテン-9-オン、チアントレン、ジベンゾチオフェン等の縮合複素環誘導体、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,5-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、スクエアル酸、ジメチルスクエアレート等のスクエアル酸誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホキシド、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホキシド等のジアリールスルホキシド誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-

tert-ブトキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホン、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(1-エトキシプロポキシ)フェニル]スルホン等のジアリールスルホン誘導体、ベンゾキノンジアジド、ナフトキノンジアジド、アントラキノンジアジド、ジアゾフルオレン、ジアゾテトラロン、ジアゾフェナントロン等のジアゾ化合物、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドと2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロリドと2, 4, 4'-トリヒドロキシベン

ゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物等のキノンジアジド基含有化合物等、9-アントラセンカルボン酸tert-ブチル、9-アントラセンカルボン酸tert-アミル、9-アントラセンカルボン酸tert-メトキシメチル、9-アントラセンカルボン酸tert-エトキシエチル、9-アントラセンカルボン酸2-tert-テトラヒドロピラニル、9-アントラセンカルボン酸2-tert-テトラヒドロフラニル等を挙げることができる。

【0202】

【化69】



(式中、 $R^{61} \sim R^{63}$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基である。 $R^{64}$ は酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子であり、 $R^{65}$ は上記と同様の酸不安定基である。 $J$ は0又は1である。 $E, F, G$ はそれぞれ0又は1~9の整数、 $H$ は1~10の正の整数で、かつ $E + F + G + H \leq 10$ を満足する。)

【0203】上記紫外線吸収剤の配合量は、ベース樹脂100重量部に対して0~10重量部、より好ましくは0.5~10重量部、更に好ましくは1~5重量部である。

【0204】本発明の化学増幅型レジスト材料を種々の集積回路製造に用いる場合は、特に限定されないが、公知のリソグラフィ技術を用いることができる。

【0205】集積回路製造用の基板( $Si, SiO_2, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG$ , 有機反射防止膜等)上にスピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が0.1~2.0 $\mu m$ となるように塗布し、ホットプレート上で60~150℃、1~10分間、好ましくは80

~120℃、1~5分間プリベークする。次いで紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 $\gamma$ 線、シンクロトン放射線などから選ばれる光源好ましくは300nm以下の露光波長で目的とするパターンを所定のマスクを通じて露光を行う。露光量は1~200mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは10~100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように露光することが好ましい。ホットプレート上で60~150℃、1~5分間、好ましくは80~120℃、1~3分間ポストエクスポージャベーク(PEB)する。

【0206】更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~193nmの遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、 $\gamma$ 線、シンクロトン放射線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0207】

【実施例】以下、合成例及び実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0208】[合成例1]



4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼン  
スルホン酸ナトリウムの合成

4-フェノールスルホン酸水和物208gとp-トル  
エンスルホン酸クロリド191g(1.0モル)をテトラ  
ヒドロフラン400gと水250gに溶解した。氷冷下  
攪拌しつつ水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム  
80g(2.0モル)と水125g)を20℃を超えない  
温度で滴下し、滴下終了後室温で2時間熟成を行っ  
た。この反応液にジクロロメタン700gを加え4-  
(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼン  
スルホン酸ナトリウムを結晶化させ、得られた結晶を $\text{H}_2\text{O}$   
で洗淨し、結晶をジクロロメタン200gで洗淨した。収量3  
70g(非乾燥)。

【0209】[合成例2]トリフェニルスルホニウム塩  
化物の合成

ジフェニルスルホキシド161g(0.8モル)をジク  
ロロメタン1600gに溶解させ氷冷下攪拌した。トリ  
メチルシリルクロリド260g(2.4モル)を20℃  
を超えない温度で滴下し、更にこの温度で30分熟成を  
行った。次いで金属マグネシウム58g(2.4モル)  
とクロロベンゼン270g(2.4モル)、THF67  
2gから別途調製したグリニヤ試薬を20℃を超えない  
温度で滴下した。反応の熟成を1時間行った後、20℃  
を超えない温度で水50gを加えて反応停止し、更に水  
600gと12規定塩酸40gと、ジエチルエーテル1

000gを加えた。

【0210】水層を分取し、ジエチルエーテル300g  
で洗淨し、トリフェニルスルホニウム塩化物水溶液を得  
た。これはこれ以上の単離操作をせず水溶液のまま次の  
反応に用いた。

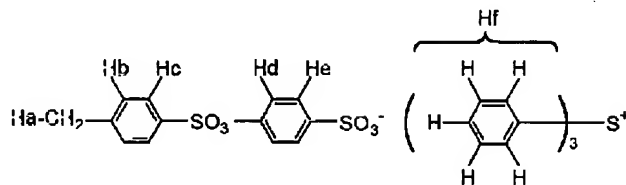
【0211】[合成例3]トリフェニルスルホニウム4-  
(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼン  
スルホネートの合成

合成例1で得た4-(4'-メチルフェニルスルホニル  
オキシ)ベンゼンスルホン酸ナトリウム粗精製物370  
gを合成例2で得たトリフェニルスルホニウム塩化物水  
溶液及びジクロロメタン900gに加え、室温で1時間  
攪拌した。有機層を分取し、水800gで洗淨後、有機  
層を減圧濃縮し、得られた残渣280gにジエチルエー  
テル800gを加え結晶化させた。 $\text{H}_2\text{O}$ 及びジエチルエ  
ーテル300gで結晶を洗淨し、目的のトリフェニルス  
ルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)  
ベンゼンスルホネートを得た。収量262g(収率  
74%)。

【0212】得られたトリフェニルスルホニウム4-  
(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼン  
スルホネートの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外吸  
収スペクトル(IR)、元素分析の結果を示す。

( $^1\text{H}$ -NMR:  $\text{CDCl}_3$  (ppm))

【化70】



(1) Ha	2.39	一重項	3H
(2) Hd	6.81~6.84	二重項	2H
(3) Hb	7.22~7.26	二重項	2H
(4) Hc, He, Hf	7.58~7.84	多重項	19H

(IR:  $\text{cm}^{-1}$ )

3057, 3054, 1591, 1483, 1477,  
1442, 1367, 1294, 1213, 1186,  
1169, 1151, 1124, 1093, 1032,  
1012, 863, 825, 759

(元素分析値:  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}_3$  (%))

理論値 C63.0 H4.4

測定値 C62.5 H4.5

【0213】[合成例4]フェニルスルホニルオキシベ  
ンゼンスルホン酸ナトリウムの合成

合成例1のトルエンスルホニルクロリドの代わりにフェ  
ニルスルホニルクロリドを用いる以外は合成例1と同様  
にして目的物を合成した。

【0214】[合成例5]4-(10'-カンファース  
ルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸ナトリウムの合成

合成例1のトルエンスルホニルクロリドの代わりに10-  
カンファースルホニルクロリドを用いる以外は合成例  
1と同様にして目的物を合成した。

【0215】[合成例6]4-tert-ブチルフェニ  
ルジフェニルスルホニウム塩化物の合成

合成例2のクロロベンゼンの代わりに4-tert-ブ  
チルクロロベンゼンを用いる以外は合成例2と同様にし  
て目的物を得た。

【0216】[合成例7]4-tert-ブトキシフェ  
ニルジフェニルスルホニウム塩化物の合成

合成例2のクロロベンゼンの代わりに4-tert-ブ  
トキシクロロベンゼンを用い、溶剤にトリエチルアミン  
を5重量%含むジクロロメタン溶剤を用いる以外は合成  
例2と同様にして目的物を得た。

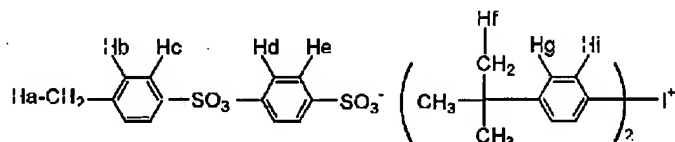
【0217】[合成例8]ビス(4-tert-ブチル



フェニル) ヨードニウムヒドロジェンスルフェートの合成

tert-ブチルベンゼン168g (1.0モル)、ヨウ素酸カリウム107g (0.5モル)、無水酢酸100gの混合物を氷冷下撹拌し、無水酢酸70gと濃硫酸190gの混合物を30℃を超えない温度で滴下した。次いで室温で3時間熟成を行い再度氷冷して水500gを滴下し反応を停止した。この反応液をジクロロメタン800gを用いて抽出し、有機層に亜硫酸水素ナトリウム12gを加えて脱色した。更にこの有機層を水500gで洗浄することを3回繰り返した。洗浄した有機層を減圧濃縮することで、目的の粗成生物を得た。これ以上の精製はせずこのまま次の反応に用いた。

【0218】[合成例9]ビス(4-tert-ブチル



- (1) Ha 2.41 一重項 3H  
 (2) Hc 7.63~7.66 二重項 2H  
 (3) Hb 7.26~7.29 二重項 2H  
 (4) He 7.46~7.49 二重項 2H  
 (5) Hd 6.79~6.82 二重項 2H  
 (6) Hf 1.26 一重項 18H  
 (7) Hi 7.80~7.84 二重項 4H  
 (8) Hg 7.34~7.37 二重項 4H

(IR: cm<sup>-1</sup>)

3442, 3057, 2964, 2906, 2870, 1628, 1597, 1591, 1484, 1462, 1396, 1377, 1294, 1225, 1198, 1182, 1155, 1120, 1093, 1057, 1030, 1009, 995, 863, 820, 759, 715, 682, 665, 633, 609

(元素分析値: C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>IO<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (%))

フェニル) ヨードニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの合成

合成例3のトリフェニルスルホニウム塩化物に代えて合成例8で合成のビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロジェンスルフェートと水1,000gを用いる以外は合成例3と同様にして目的物を得た。得られたビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外吸収スペクトル(IR)、元素分析の結果を示す。

(<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub> (ppm))

【化71】

理論値 C55.0 H5.2

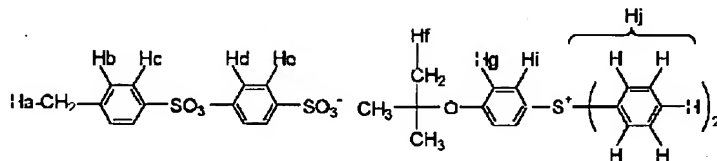
測定値 C55.1 H5.1

【0219】[合成例10] (4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの合成

合成例3と同様に合成例7で合成した(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム塩化物を用いて合成例3と同様にして目的物を得た。得られた(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外吸収スペクトル(IR)、元素分析の結果を示す。

(<sup>1</sup>H-NMR: CDCl<sub>3</sub> (ppm))

【化72】



- (1) Ha 2.35 一重項 3H  
 (2) Hb 7.26~7.29 二重項 2H  
 (4) He 7.46~7.49 二重項 2H  
 (5) Hd 6.77~6.80 二重項 2H  
 (6) Hf 1.38 一重項 9H  
 (7) Hg 7.12~7.15 二重項 2H  
 (8) Hc, Hi, Hj 7.34~7.37 多重項 14H

(IR: cm<sup>-1</sup>)

3435, 3061, 2980, 2935, 2873,

1585, 1487, 1446, 1396, 1371, 1308, 1265, 1198, 1155, 1120,

1093, 1070, 1032, 1012, 928, 867, 816, 758, 685, 656, 652, 633, 611

(元素分析値:  $C_{35}H_{34}O_7S_3$  (%))

理論値 C 63.4 H 5.2

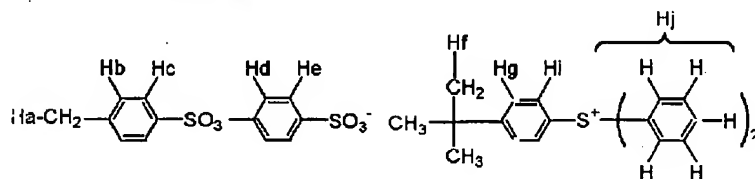
測定値 C 63.3 H 5.2

【0220】[合成例11] (4-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの合成  
合成例3のトリフェニルスルホニウム塩化物に代えて合

成例6の4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム塩化物を用いる以外は合成例3と同様にして目的物を得た。得られた(4-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外吸収スペクトル(IR)、元素分析の結果を示す。

( $^1H$ -NMR:  $CDCl_3$  (ppm))

【化73】



(1) Ha	2.41	一重項	3H
(2) Hb	7.26~7.27	二重項	2H
(4) He	7.83~7.86	二重項	2H
(5) Hd	6.84~6.87	二重項	2H
(6) Hf	1.31	一重項	9H
(7) Hc, Hg, Hi, Hj	7.62~7.67	多重項	16H

(IR:  $cm^{-1}$ )

3543, 3466, 3084, 3053, 2962, 2906, 2870, 1589, 1487, 1477, 1446, 1396, 1373, 1294, 1269, 1221, 1213, 1198, 1178, 1155, 1120, 1093, 1070, 1032, 1012, 868, 816, 756, 685, 656, 632, 611

(元素分析値:  $C_{35}H_{34}O_6S_3$  (%))

理論値 C 65.0 H 5.3

測定値 C 65.0 H 5.2

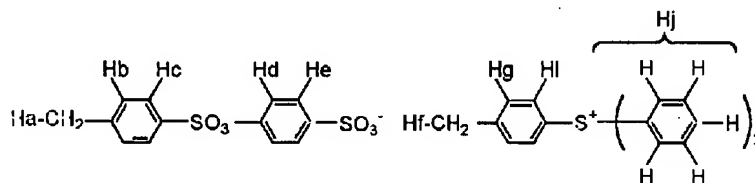
【0221】[合成例12] (4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウム塩化物の合成  
合成例2のクロロベンゼンに代えて4-クロロトルエン

を用いる以外は合成例2と同様にして目的物を得た。

【0222】[合成例13] (4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの合成  
合成例3のトリフェニルスルホニウム塩化物に代えて合成例12の4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム塩化物を用いる以外は合成例3と同様にして目的物を得た。得られた(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外吸収スペクトル(IR)、元素分析の結果を示す。

( $^1H$ -NMR:  $CDCl_3$  (ppm))

【化74】



(1) Ha	2.42	一重項	3H
(2) Hb	7.23~7.26	二重項	2H
(4) Hc	7.78~7.81	二重項	2H
(5) Hd	6.80~6.85	二重項	2H
(6) Hf	2.39	一重項	3H
(7) Hg	7.41~7.44	二重項	2H
(8) He, Hi, Hj	7.59~7.73	多重項	14H

(IR:  $cm^{-1}$ )

3435, 3055, 1591, 1484, 1477,

1446, 1369, 1311, 1294, 1223, 1209, 1198, 1182, 1171, 1153, 1120, 1093, 1068, 1034, 1013, 862, 823, 808, 762, 685, 656, 633, 613

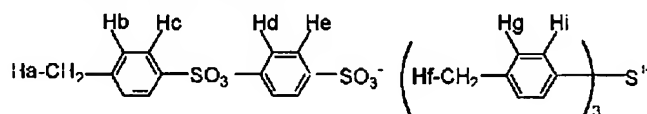
(元素分析値:  $C_{32}H_{28}O_6S_3$  (%))

理論値 C 63.6 H 4.7

測定値 C 63.5 H 4.9

【0223】[合成例14] トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム塩化物の合成

合成例2のフェニルスルホキシドの代わりにビス(4-メチルフェニル)スルホキシドを用い、クロロベンゼンの代わりに4-クロロトルエンを用いる以外は合成例2



(1) Ha	2.41	一重項	3H
(2) Hb	7.25~7.27	二重項	2H
(4) Hc	7.83~7.86	二重項	2H
(5) Hd	6.84~6.87	二重項	2H
(6) Hf	2.39	一重項	9H
(7) He, Hg, Hi	7.62~7.67	多重項	14H

(IR:  $cm^{-1}$ )

3440, 3084, 3043, 2953, 2924, 2871, 1630, 1591, 1487, 1452, 1402, 1371, 1315, 1296, 1198, 1155, 1120, 1092, 1072, 1032, 1013, 862, 814, 760, 729, 685, 656, 633, 613

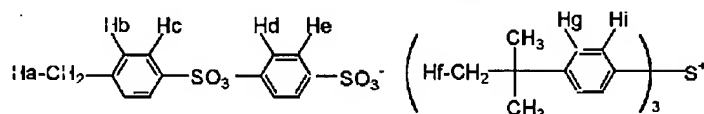
(元素分析値:  $C_{34}H_{32}O_6S_3$  (%))

理論値 C 64.5 H 5.1

測定値 C 64.3 H 5.2

【0225】[合成例16] トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム塩化物の合成

合成例2のフェニルスルホキシドの代わりにビス(4-tert-ブチルフェニル)スルホキシドを用い、クロロベンゼンの代わりに4-tert-ブチルクロロベン



(1) Ha	2.40	一重項	3H
(2) Hb	7.25~7.27	二重項	2H
(4) Hc	7.83~7.86	二重項	2H
(5) Hd	6.84~6.87	二重項	2H
(6) Hf	1.31	一重項	27H
(7) He, Hg, Hi	7.62~7.67	多重項	14H

(IR:  $cm^{-1}$ )

3440, 3059, 2964, 2906, 2870,

と同様にして目的物を得た。

【0224】[合成例15] トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート合成

合成例3のトリフェニルスルホニウム塩化物に代えて合成例14のトリス(4-メチルフェニル)スルホニウム塩化物を用いる以外は合成例3と同様にして目的物を得た。得られたトリス(4-メチルフェニル)スルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外吸収スペクトル(IR)、元素分析の結果を示す。

( $^1H$ -NMR:  $CDCl_3$  (ppm))

【化75】

ゼンを用いる以外は合成例2と同様にして目的物を得た。

【0226】[合成例17] トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの合成

合成例3のトリフェニルスルホニウム塩化物に代えて合成例16のトリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム塩化物を用いる以外は合成例3と同様にして目的物を得た。得られたトリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外吸収スペクトル(IR)、元素分析の結果を示す。

( $^1H$ -NMR:  $CDCl_3$  (ppm))

【化76】

1626, 1589, 1487, 1464, 1400, 1377, 1294, 1269, 1198, 1173,

1155, 1120, 1093, 1072, 1032,  
1012, 862, 762, 727, 704, 683,  
656, 633, 611

(元素分析値:  $C_{43}H_{50}O_6S_3$  (%))

理論値 C 68.0 H 6.6

測定値 C 68.0 H 6.8

【0227】[合成例18] 4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの合成

合成例3のトリフェニルスルホニウム塩化物に代えて4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム塩化物を、更に4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸ナトリウムの代わりに4-(10'-カンファースルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いる以外は実施例3と同様にして目的物を得た。

【0228】[合成例19] 4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムフェニルスルホニルオキシベンゼンスルホネートの合成

実施例10と同様に4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム塩化物とフェニルスルホニルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いて実施例10と

同様にして目的物を得た。

【0229】[合成例20] 2,5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸ナトリウムの合成

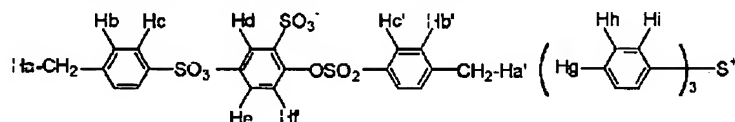
フェノールスルホン酸の代わりにヒドロキノンスルホン酸カリウム1.0モルを用い、p-トルエンスルホン酸クロリドを2.5モル用いる以外は合成例1とほぼ同様にして目的の2,5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸ナトリウムを合成した。

【0230】[合成例21] トリフェニルスルホニウム2,5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの合成

合成例20の2,5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いる以外は合成例3と同様にして目的物を得た。得られたトリフェニルスルホニウム2,5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外吸収スペクトル(IR)、元素分析の結果を示す。

( $^1H$ -NMR:  $CDCl_3$  (ppm))

【化77】



(1) HaあるいはHa'

(2) Ha'あるいはHa

(3) HbあるいはHb'

(4) Hb'あるいはHb

(5) Hc'

(6) Hc, Hd, Hg, Hh, Hi

(7) He

(8) Hf

2.30 一重項 3H

2.37 一重項 3H

7.16~7.19 二重項 2H

7.21~7.23 二重項 2H

7.98~8.01 二重項 2H

7.58~7.72 多重項 18H

6.98~7.02 四重項 1H

7.33~7.36 二重項 1H

(IR:  $cm^{-1}$ )

3442, 3088, 3061, 2922, 1921,  
1728, 1597, 1468, 1448, 1398,  
1371, 1294, 1238, 1224, 1196,  
1176, 1157, 1128, 1090, 1080,  
1026, 997, 912, 862, 816, 750,  
708

(元素分析値:  $C_{38}H_{32}O_9S_4$  (%))

理論値 C 60.0 H 4.2

測定値 C 59.8 H 4.1

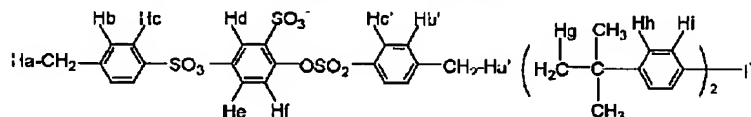
【0231】[合成例22] ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム2,5-ビス(4'-メチル

フェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの合成

合成例20の2,5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いる以外は合成例9と同様にして目的物を得た。得られたビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム2,5-ビス(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外吸収スペクトル(IR)、元素分析の結果を示す。

( $^1H$ -NMR:  $CDCl_3$  (ppm))

【化78】



(1) HaあるいはHa'	2.33	一重項	3H
(2) Ha' あるいはHa	2.39	一重項	3H
(3) Hb, Hb'	7.22~7.25	二重項	4H
(4) Hc	7.59~7.62	二重項	2H
(5) Hc'	7.94~7.97	二重項	2H
(6) Hd	6.49~7.50	二重項	1H
(7) He	6.98~7.02	四重項	1H
(8) Hf, Hh	7.37~7.44	多重項	5H
(9) Hg	1.26	一重項	18H
(10) Hi	7.84~7.89	二重項	4H

( IR : cm<sup>-1</sup> )

3059, 2964, 2906, 2870, 1919,  
1597, 1470, 1396, 1369, 1286,  
1246, 1194, 1176, 1157, 1128,  
1090, 1080, 1022, 993, 912, 86  
4, 818, 768, 737, 708

( 元素分析値 : C<sub>40</sub>H<sub>43</sub>IO<sub>9</sub>S<sub>3</sub> ( % ) )

理論値 C53.9 H4.9

測定値 C54.0 H4.8

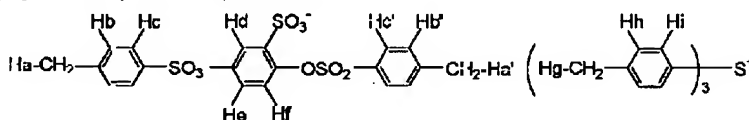
【0232】[合成例23] トリス(4-メチルフェニ  
ル)スルホニウム2,5-ビス(4'-メチルフェニル

スルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの合成

合成例20の2,5-ビス(4'-メチルフェニル  
スルホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いる  
以外は合成例15と同様にして目的物を得た。得られた  
トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム2,5-ビス  
(4'-メチルフェニル)スルホニルオキシ)ベンゼン  
スルホネートの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外  
吸収スペクトル(IR)、元素分析の結果を示す。

( <sup>1</sup>H-NMR : CDCl<sub>3</sub> ( ppm ) )

【化79】



(1) HaあるいはHa'	2.33	一重項	3H
(2) Ha' あるいはHa	2.39	一重項	3H
(3) HbあるいはHb'	7.18~7.21	二重項	2H
(4) Hb' あるいはHb	7.22~7.25	二重項	2H
(5) Hc'	8.05~8.08	二重項	2H
(6) Hd	7.64~7.65	一重項	1H
(7) He	6.86~6.91	四重項	1H
(8) Hf, Hh	7.38~7.43	多重項	7H
(9) Hg	2.40	一重項	9H
(10) Hc, Hi	7.56~7.60	多重項	8H

( IR : cm<sup>-1</sup> )

3442, 3086, 3047, 2976, 2958,  
2922, 2870, 1593, 1493, 1468,  
1400, 1369, 1292, 1228, 1194,  
1176, 1155, 1126, 1087, 1080,  
1026, 912, 864, 814, 769, 740,  
708

( 元素分析値 : C<sub>41</sub>H<sub>38</sub>O<sub>9</sub>S<sub>4</sub> ( % ) )

理論値 C61.3 H4.8

測定値 C61.4 H4.8

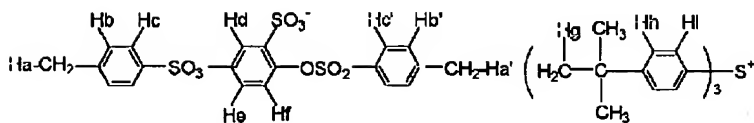
【0233】[合成例24] トリス(4-tert-ブ  
チルフェニル)スルホニウム2,5-ビス(4'-メチ

ルフェニル)スルホニルオキシ)ベンゼンスルホネートの合成

合成例20の2,5-ビス(4'-メチルフェニル)スル  
ホニルオキシ)ベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いる  
以外は合成例17と同様にして目的物を得た。得られた  
トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム  
2,5-ビス(4'-メチルフェニル)スルホニルオキ  
シ)ベンゼンスルホネートの核磁気共鳴スペクトル(N  
MR)、赤外吸収スペクトル(IR)、元素分析の結果  
を示す。

( <sup>1</sup>H-NMR : CDCl<sub>3</sub> ( ppm ) )

【化80】



(1) HaあるいはHa'	2. 35	一重項	3H
(2) Ha' あるいはHa	2. 40	一重項	3H
(3) HbあるいはHb'	7. 19~7. 22	二重項	2H
(4) Hb' あるいはHb	7. 22~7. 25	二重項	2H
(5) Hc'	8. 06~8. 09	二重項	2H
(6) Hc, Hh	7. 59~7. 65	多重項	8H
(7) Hd, Hi	7. 65~7. 70	多重項	7H
(8) He	6. 89~6. 94	四重項	1H
(9) Hf	7. 42~7. 45	二重項	1H
(10) Hg	1. 26	一重項	27H

( IR :  $\text{cm}^{-1}$  )

3440, 3091, 3061, 2964, 2906,  
2870, 1921, 1732, 1632, 1597,  
1491, 1468, 1400, 1367, 1292,  
1242, 1227, 1196, 1176, 1157,  
1128, 1090, 1080, 1026, 1007,  
912, 862, 818, 769, 739, 708

(元素分析值:  $C_{50}H_{56}O_9S_4$  (%))

理論値 C 64.6 H 6.1

測定値 C 64. 7 H 6. 0

【0234】〔実施例、比較例〕表1～3に示すレジスト材料を調製した。ここで、表1～3に挙げるレジスト組成物の成分は次の通りである。

重合体A：ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基を1-エトキシエチル基15モル%、tert-ブトキシカルボニル基15モル%づつ保護した、重量平均分子量12,000の重合体。

重合体B：ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基を1-エトキシエチル基10モル%、tert-ブトキシカルボニル基15モル%づつ保護した、重量平均分子量11,000の重合体。

重合体C：ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基を1-エトキシエチル基15モル%、tert-ブトキシカルボニル基10モル%づつ保護した、重量平均分子量11,000の重合体。

重合体D：ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基を1-エトキシエチル基25モル%、更に1, 2-アロパンジオールジビニルエーテルで3モル%架橋した、重量平均分子量13, 000の重合体。

重合体E：ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基を1-エトキシエチル基30モル%保護した、重量平均分子量12,000の重合体。

重合体F：ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基を1-エトキシエチル基10モル%、tert-ブトキシカルボニル基3モル%づつ保護し、更に1,2-アロパンジオールジビニルエーテルで3モル%架橋した、重量平均

分子量15,000の重合体。

重合体G：ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基を1-エトキシエチル基15モル%、tert-ブトキシカルボニル基10モル%づつ保護し、更に1,2-プロパンジオールジビニルエーテルで3モル%架橋した、重量平均分子量13,000の重合体。

重合体H：p-ヒドロキシスチレンと1-エチルシクロペンチルメタクリレートのコポリマーで、その組成比（モル比）が70：30、更に重量平均分子量11,000の重合体。

重合体 I : p-ヒドロキシスチレンと 1-エチルシクロペンチルアクリレートのコポリマーで、その組成比(モル比)が 65 : 35、更に重量平均分子量 14,000 の重合体。

重合体J：上記重合体Gの組成中に更にスチレンを5重量%含む重量平均分子量12,000の重合体。

重合体K：p-ヒドロキシスチレンと1-エチルシクロペンチルメタクリレートのコポリマーでその組成比（モル比）が70：30、更にp-ヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基を、1，2-プロパンジオールジビニルエーテルで2モル%架橋した、重量平均分子量13，000の重合体。

重合体L：p-ヒドロキシスチレンと1-エチルシクロペンチルメタクリレート、p-tert-ブトキシスチレンのコポリマーで、その組成比（モル比）が60：30：10、更に重量平均分子量12,000の重合体。

重合体M：p-ヒドロキシスチレンと1-エチルシクロペンチルメタクリレート、tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンのコポリマーで、その組成比（モル比）が70：20：10、更にp-ヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基を1，2-エプロパンジオールジビニルエーテルで1モル%架橋した、重量平均分子量12，000の重合体。

重合体N：ポリp-ヒドロキシスチレンの水酸基をアセチル基8モル%で保護した、重量平均分子量8,000の重合体。

PAG1: トリフェニルスルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート

PAG2: トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート

PAG3: ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム4-(4'-メチルフェニルスルホニルオキシ)ベンゼンスルホネート

PAG4: (4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホン酸

PAG5: (4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホン酸

PAG6: ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン

PAG7: ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン

PAG8: ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン

PAG9: N-10-カンファースルホニルオキシコハク酸イミド

架橋剤A: 1,3,5,7-テトラメトキシメチルグリコールウリル

溶解阻止剤A: ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン

塩基性化合物A: トリn-ブチルアミン

塩基性化合物B: トリス(2-メトキシエチル)アミン  
有機酸誘導体A: 4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸

有機酸誘導体B: サリチル酸

界面活性剤A: FC-430 (住友3M社製)

界面活性剤B: サーフロンS-381 (旭硝子社製)

紫外線吸収剤A: 9,10-ジメチルアントラセン

溶剤A: プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

溶剤B: 乳酸エチル

【0235】得られたレジスト材料を0.2μmのテフロン(登録商標)製フィルターで濾過した後、このレジスト液をシリコンウエハー上へスピンコーティングし、0.6μmに塗布した。次いで、このシリコンウエハーを100℃のホットプレート上で90秒間ベークした。更に、エキシマレーザーステッパー(ニコン社、NSR2005EXNA=0.5)を用い目的とするパターンを所定のマスクを通じて露光し、110℃で90秒間ベーク(PEB: post exposure bake)を施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターン(実施例1~23、比較例1~3)もしくはネガ型のパ

ターン(実施例24)を得ることができた。

【0236】得られたレジストパターンを次のように評価した。

レジストパターン評価方法: 0.24μmのラインアンドスペースのトップとボトムを1:1で解像する露光量を最適露光量(感度: Eop)として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いてレジスト断面を観察した。なお、レジストのPED安定性は、最適露光量で露光後、24時間の放置後PEB(post exposure bake)を行い、線幅(ネガ型は溝の幅)の変動値で評価した。この変動値が小さいほどPED安定性に富む。レジストパターン評価結果を表4に示す。

【0237】パターン評価以外の評価方法: レジスト材料の混合溶剤への溶解性は目視及び濾過時の詰まりの有無で判断した。塗布性に関しては目視で塗りむらの有無及び、膜厚計(東京エレクトロン社製、クリーントラックマーク8)を用いて同一ウエハー上での膜厚のばらつきが塗布膜厚(0.6μm)に対して0.5%以内(0.003μm以内)であるとき良好、0.5%より多く1%以内であるときやや悪、1%より多いとき悪と表記した。保存安定性は経時変化における異物の析出あるいは感度変化で判断した。異物は最長100日間、パーティクルカウンター(リオン社製、KL-20A)でレジスト溶液1ml中に含まれる0.3μm以上の粒子の数が5個以下であること、あるいは製造直後からの感度(上述のEop)の経時変化の変動が5%以内のものを良好とし、それ以上のものを悪と表記した。現像後のパターン上に現われる異物は走査型電子顕微鏡(TDSEM: 日立製作所社製、S-7280H)を用いて判断し、100平方μm内に目視される異物の数が10個以下のとき良好、11個以上15個以下のときやや悪、16個以上のとき悪と表記した。レジスト剥離後の異物はサーフスキャン(テンコールインストルメンツ社製、サーフスキャン6220)を用いて判断した。パターン露光せずに全面露光したレジストウエハーを通常のプロセスで処理し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行い、レジストの剥離を行った(露光部分のみレジストが剥離)。レジスト剥離後の8インチウエハー上に、0.20μm以上の異物が100個以下のとき良好、101個以上150個以下のときやや悪、151個以上のとき悪と表記した。以上の結果を表5に示す。

【0238】

【表1】

組成(重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
重合体 A	80										40	40
重合体 B		80										
重合体 C			80									
重合体 D				80							40	
重合体 E					80							
重合体 F						80						
重合体 G							80					40
重合体 H								80				
重合体 I									80			
重合体 J										80		
重合体 K												
重合体 L												
重合体 M												
重合体 N												
PAG1	2			2		2	1	2			2	1
PAG2		2			1				2			
PAG3			2		1					2		
PAG4	1						1					
PAG5		2			1			2	2	2		
PAG6				2					0.5		1	1
PAG7							2	0.5				
PAG8			1							0.25		2
PAG9					0.5							
架橋剤 A												
溶解阻止剤 A												
塩基性化合物 A	0.125	0.125			0.125	0.06	0.125	0.125	0.1	0.125		
塩基性化合物 B			0.125	0.125		0.06			0.025		0.125	0.125
有機酸誘導体 A	1	1	1		1	1	1	0.25	1	1	1	1
有機酸誘導体 B				0.5				0.25				
界面活性剤 A	0.25	0.25				0.25	0.25	0.25		0.25	0.25	0.25
界面活性剤 B			0.25	0.25	0.25				0.25			
紫外線吸収剤 A												
溶剤 A	280	280	388	280	388	280	280	280	280	388	280	280
溶剤 B	105	105		105		105	105	105	105		105	105

【0239】

【表2】



組成(重量部)	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24
重合体 A	40	50	50	50								
重合体 B												
重合体 C												
重合体 D		20	20	10	40	40	50					
重合体 E												
重合体 F												
重合体 G		10		10	40		20					
重合体 H								40				
重合体 I	40		10	10		40	10					
重合体 J											40	
重合体 K									80		40	
重合体 L								40				
重合体 M										80		
重合体 N												80
PAG1	2	1		1	2	2						
PAG2		1					1		2			
PAG3			2				1	2		2	2	4
PAG4		1	1	1			1					
PAG5			1		1	1		2	2	2	1	
PAG6	1			1	1			0.5				1
PAG7						1				0.25	0.5	
PAG8								0.5				
PAG9									0.5			
架橋劑 A												10
溶解阻止劑 A		2	2									
塩基性化合物 A	0.125			0.075	0.125	0.125		0.125				
塩基性化合物 B		0.125	0.125	0.05			0.125		0.125	0.125	0.125	0.125
有機酸誘導体 A	1						1		0.5			
有機酸誘導体 B		1	1	0.5	1	0.5		1		0.5	1	
界面活性劑 A	0.25			0.125	0.25	0.25		0.25	0.25	0.125		
界面活性劑 B		0.25	0.25	0.125			0.25			0.125	0.25	0.25
紫外線吸收劑 A				0.25								
溶劑 A	280	388	388	388	280	280	388	388	280	280	388	388
溶劑 B	105				105	105			105	105		

【0240】

【表3】

組成(重量部)	比較例 1	比較例 2	比較例 3
重合体 A	80		
重合体 D		80	
重合体 H			80
PAG4			1
PAG8	2		2
PAG9	1	2	
有機酸誘導体 A			
有機酸誘導体 B	1		
塩基性化合物 A	0.125	0.125	
塩基性化合物 B			0.125
界面活性劑 A	0.25	0.25	
界面活性劑 B			0.25
溶劑 A	388	388	388

【0241】

【表4】

	感度(mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度( $\mu$ m)	プロファイル形状	24 時間後 PED の寸法安定性(nm)
実施例 1	26	0.21	矩形	-10
実施例 2	29	0.20	矩形	-12
実施例 3	24	0.19	矩形	-9
実施例 4	23	0.20	矩形	-10
実施例 5	24	0.19	矩形	-9
実施例 6	23	0.19	矩形	-9
実施例 7	25	0.20	矩形	-10
実施例 8	26	0.20	矩形	10
実施例 9	27	0.20	矩形	10
実施例 10	28	0.20	矩形	10
実施例 11	28	0.20	矩形	-9
実施例 12	27	0.20	矩形	-9
実施例 13	26	0.19	矩形	5
実施例 14	26	0.20	矩形	-10
実施例 15	28	0.20	矩形	-5
実施例 16	27	0.20	矩形	-5
実施例 17	28	0.20	矩形	-8
実施例 18	26	0.19	矩形	5
実施例 19	27	0.20	矩形	5
実施例 20	28	0.19	矩形	5
実施例 21	28	0.21	矩形	10
実施例 22	26	0.20	矩形	8
実施例 23	27	0.20	矩形	8
実施例 24	24	0.26	矩形(お'型)	-5
比較例 1	35	0.22	順テーパー形状	-30
比較例 2	34	0.23	頭丸い	-30
比較例 3	34	0.23	順テーパー形状	30

【0242】

【表5】

	溶解性	塗布性	保存安定性 (100 日)	現像時 (パターン形成時) の異物	剥離後 の異物
実施例 1	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 2	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 3	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 4	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 5	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 6	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 7	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 8	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 9	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 10	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 11	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 12	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 13	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 14	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 15	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 16	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 17	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 18	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 19	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 20	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 21	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 22	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 23	良好	良好	良好	良好	良好
実施例 24	良好	良好	良好	良好	良好
比較例 1	良好	良好	30 日<(感度変化有り)	悪	悪
比較例 2	良好	良好	30 日<(感度変化有り)	良好	やや悪
比較例 3	やや悪	良好	良好	悪	悪

【0243】

【発明の効果】本発明のオニウム塩及びそれを用いた化学増幅型レジスト材料は、オニウム塩のベンゼンスルホン酸アニオン内にスルホン酸エステル基を含有することより、解像性、焦点余裕度に優れ、PEDが長時間にわ

たる場合にも線幅変動、形状劣化が少なく、塗布後、現像後、剥離後の異物が少なく、現像後のパターンプロファイル形状に優れ、微細加工に適した高解像性を有し、特に遠紫外リソグラフィーにおいて大いに威力を発揮する。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	(参考)
C08L 101/00		C08L 101/00	
G03F 7/004	503	G03F 7/004	503A
	601	7/039	601
H01L 21/027		H01L 21/30	502R
(72)発明者 草木 渉		(72)発明者 永田 岳志	
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1		新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1	
信越化学工業株式会社合成技術研究所内		信越化学工業株式会社合成技術研究所内	
(72)発明者 渡辺 聡		(72)発明者 名倉 茂広	
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1		新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1	
信越化学工業株式会社合成技術研究所内		信越化学工業株式会社合成技術研究所内	